# Kinetische Untersuchungen zur Oxidation von n-Buten-(1) zu Maleinsäureanhydrid als Grundlage für die Voraussage des reaktionstechnischen Verhaltens eines katalytischen Rohrreaktors

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

BERNHARD MÜLLER

aus Wilhelmshaven

Bochum 1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544708_0049

# Kinetische Untersuchungen zur Oxidation von n-Buten-(1) zu Maleinsäureanhydrid als Grundlage für die Voraussage des reaktionstechnischen Verhaltens eines katalytischen Rohrreaktors

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

BERNHARD MÜLLER

aus Wilhelmshaven

Bochum 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

| | | |
|---|---|---|
| Eingereicht am | : | 27.07.1981 |
| Mündliche Prüfung am | : | 27.10.1981 |
| Referent | : | Prof. Dr. M. Baerns |
| Korreferent | : | Prof. Dr. G. Bergmann |

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1976 bis Juni 1981 am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. M. Baerns danke ich für die Anregung zur vorliegenden Arbeit sowie sein lebhaftes Interesse an deren Fortgang und für hilfreiche Diskussionen.

Herrn Dipl.-Chem. A. Ramstetter danke ich für seine wertvolle Unterstützung bei der Erstellung der Rechenprogramme.

Der Max-Buchner-Forschungsstiftung danke ich für persönliche Unterstützung.

Die Durchführung der Untersuchung wurde teilweise aus Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie gefördert.

Zusammenfassung

1. Für die heterogen katalysierte Oxidation von n-Buten-(1) zu Maleinsäureanhydrid (MSA) wurde unter Berücksichtigung der wichtigsten Zwischen- und Nebenprodukte eine Kinetik formuliert, auf deren Grundlage reaktionstechnische Berechnungen mit dem Ziel der Ausbeutemaximierung an MSA durchgeführt wurden.

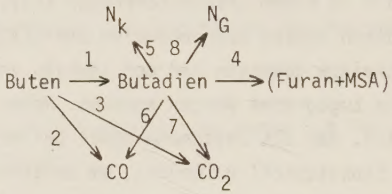
Die kinetische Untersuchung des Reaktionsablaufs an einem $V_2O_5/P_2O_5$-Katalysator erfolgte im Temperaturbereich von 362 bis 395°C in einem gradientenfreien Kreislaufreaktor aus Glas, durch dessen Betriebsweise unmittelbar Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen und den jeweils vorliegenden Konzentrationen zugeordnet werden konnten. Neben Buten wurde auch Butadien, das als Zwischenprodukt bei der Reaktion entsteht, als Einsatzstoff verwendet, um zwischen Nebenprodukten, die aus beiden Reaktanden entstehen, differenzieren zu können. Die Partialdrucke an Buten bzw. Butadien im Reaktor wurden zwischen 0,001 und 0,015 bzw. 0,009 bar bei einem Gesamtdruck von etwa 1 bar variiert.

Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte durch eine "direkte" gaschromatographische Methode. MSA sowie bei der Oxidation entstandene Nebenprodukte (Essigsäure, Propionsäure, Acrylsäure, Crotonaldehyd, Methacrolein, Methyethylketon, Butandion) wurden mit einer Di-2-ethyl-hexyl-sebacinat+Sebacinsäure (DES)-Säule unmittelbar aus der Gasphase analysiert. Die übrigen Produkte (Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Buteniso-mere, Butadien) wurden mittels einer Molsieb- sowie einer Dimethylsulfolan (DMS)-Säule bestimmt.

Die reaktionstechnische Simulierung des Reaktionsablaufs in einem Reaktor technischer Dimension erfolgte mittels eines quasi-homogenen zweidimensionalen Reaktormodells. Für den eingesetzten Katalysator wurden maximale Selektivitäten von

etwa 42 % berechnet, für die auch experimentelle Bestätigungen vorliegen.

2. Der kinetischen Beschreibung der Oxidation von Buten wurde ein Reaktionsschema zugrundegelegt, das neben Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sowie auf heterogen katalysierten Wegen gebildete Nebenprodukte ($N_k$) auch solche berücksichtigt, die in der Gasphase (z.B. durch Polymerisation und/oder Diels-Alder Reaktionen) gebildet werden ($N_G$) . Dabei wurden Furan, das nur in geringen Anteilen als Vorstufe des MSA vorliegt, und MSA zusammengefaßt:




Eine Diskriminierung zwischen verschiedenen kinetischen Modellen ergab, daß die vom Buten ausgehenden Reaktionsschritte zu Butadien, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid bei allen untersuchten Temperaturen am besten mit dem Redoxmodell nach Mars und van Krevelen bzw. dem formal identischen Adsorptionsmodell nach Shelstad et al. beschrieben werden konnte. Auch die Oxidation von Butadien zu MSA, die Bildung von Kohlenmonoxid sowie den auf der Katalysatoroberfläche gebildeten Nebenprodukten konnte entsprechend erfaßt werden. Bei der Oxidation von Butadien konnte die Bildungsgeschwindigkeit von Kohlendioxid sowie der in der Gasphase gebildeten Nebenprodukte, die vereinfachend dem Butadien zugeordnet wurden, in guter Näherung mit einem Ansatz pseudo-erster Ordnung hinsichtlich Butadien beschrieben werden. Die Anwendung des Redoxmodells auf das zugrundegelegte Reaktionsschema führte somit zu folgenden Geschwindigkeitsgleichungen:

$$-r_B = (k_1+k_2+k_3)\, p_B/X \quad (1)$$

$$r_{BD} = [(k_1\, p_B - (k_4+k_5+k_6)\, p_{BD})/X] - (k_7+k_8)\, p_{BD} \quad (2)$$

$$r_{F+MSA} = k_4\, p_{BD}/X \quad (3)$$

$$r_{N_k} = k_5\, p_{BD}/X \quad (4)$$

$$r_{CO} = (k_2\, p_B + k_6\, p_{BD})/X \quad (5)$$

$$r_{CO_2} = (k_3\, p_B/X) + k_7\, p_{BD} \quad (6)$$

$$r_{N_G} = k_8\, p_{BD} \quad (7)$$

mit: $$X = 1 + \frac{(k_1+k_2+k_3)\, p_B + (k_4+k_5+k_6)\, p_{BD}}{k_{O_2}\, p_{O_2}}$$

Die in Abhängigkeit vom Buten- bzw. Butadienpartialdruck gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten dienten zur Ermittlung der kinetischen Parameter der Gln. 1 bis 7. Die Schätzung der Parameter erfolgte im wesentlichen durch nichtlineare Regression mit einem Rechenprogramm nach Bard, wobei die Parameter für die Oxidation von Butadien den zu schätzenden Parametern für die Oxidation von Buten zugrundegelegt wurden.

3. Mit den ermittelten kinetischen Parametern kann das Selektivitätsverhalten des Katalysators charakterisiert werden. Vereinfachend wird dabei angenommen, daß die Reaktion nach erster Ordnung beschrieben werden kann, was bei geringen Buten- bzw. Butadienkonzentrationen in guter Näherung zutreffend ist. Damit läßt sich die Selektivität an MSA für die Oxidation von Buten aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten nach

$$S_{MSA} = \frac{k_1}{(k_1+k_2+k_3)} \cdot \frac{k_4}{(k_4+k_5+k_6+k_7+k_8)}$$

berechnen, wobei die Konstante $k_8$ für die homogen verlaufenden Nebenreaktionen in einem katalytischen Festbettreaktor auf-

grund seines geringen Leerraumvolumens in guter Näherung vernachlässigt werden kann. Mit zunehmender Reaktionstemperatur nimmt danach die Selektivität von 32 % bei 362°C auf 39 % bei 395°C zu. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt nur zu geringen Selektivitätsverbesserungen (ca. 42 %).

4. Die Ergebnisse einer reaktionstechnischen Simulierung eines katalytischen Festbettreaktors bei hypothetischer isothermer Fahrweise zeigten, daß die Selektivität für MSA mit zunehmendem Butenpartialdruck abnimmt, wobei dieser Einfluß mit steigender Temperatur zurückgeht und bei 450°C nahezu verschwunden ist. Bei polytroper Fahrweise, wie sie im technischen Betrieb vorliegt, ist dieser Einfluß infolge der "Übertemperaturen" im Reaktor nicht mehr so ausgeprägt, daß die Selektivität mit etwa (40±2) % nahezu unabhängig von den Betriebsbedingungen wird, solange keine Weiteroxidation des MSA, die bis 426°C nicht beobachtet wurde, erfolgt. Insbesondere bei hohen Eintritts- und Kühlmitteltemperaturen ( $\geq$ 395°C) sowie gleichzeitig hohen Butenanfangskonzentrationen (1.5 Vol%) war eine starke parametrische Sensitivität des Systems hinsichtlich der Wärmeabfuhr über die Reaktorwand zu beobachten; d.h. geringfügige Änderungen der Betriebsbedingungen konnten zum thermischen "Durchgehen" des Reaktors führen.

Inhaltsverzeichnis


| | | Seite |
|---|---|---|
| 0 | Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen | |
| 1 | Einleitung und Problemstellung | 1 |
| 2 | Wissenschaftlicher Kenntnisstand über die Oxidation von Buten zu Maleinsäureanhydrid | 5 |
| 2.1 | Katalysatoren | 6 |
| 2.2 | Reaktionsschemata | 7 |
| 2.3 | Reaktionsmechanismen | 12 |
| 2.4 | Kinetik der Oxidation von Buten und Butadien | 16 |
| 2.4.1 | Untersuchungen an Molybdänoxid-haltigen Katalysatoren | 16 |
| 2.4.2 | Untersuchungen an $V_2O_5/P_2O_5$-Katalysatoren | 24 |
| 3 | Meßmethoden und Auswertverfahren | 25 |
| 3.1 | Laborreaktor | 26 |
| 3.2 | Auswertverfahren | 28 |
| 3.2.1 | Lineare Regression | 28 |
| 3.2.2 | Nichtlineare Regression | |
| 4 | Versuchsanlage und experimentelle Durchführung | 31 |
| 4.1 | Versuchsanlage und verwendete Materialien | 31 |
| 4.2 | Kreislaufreaktor | 34 |
| 4.3 | Analytik | 37 |
| 4.4 | Fehlerbetrachtung | 44 |
| 5 | Voruntersuchungen | 45 |
| 5.1 | Physikalische Daten des Katalysators | 46 |
| 5.2 | Verhalten des Reaktors | 48 |
| 5.2.1 | Verweilzeitmessungen | 49 |
| 5.2.2 | Leerraumversuche | 58 |
| 5.3 | Aktivitätsmessungen und Langzeitverhalten des Katalysators | 59 |
| 5.3.1 | Unter Isomerisierungsbedingungen | 61 |
| 5.3.2 | Unter Oxidationsbedingungen | 64 |

| | | Seite |
|---|---|---|
| 5.4 | Einfluß des Stoff- und Wärmetransportes auf die Reaktionsgeschwindigkeit | 66 |
| 5.4.1 | Transportvorgänge zwischen der Katalysatoroberfläche und der Gasphase | 69 |
| 5.4.2 | Stoff- und Wärmetransport im Katalysatorkorn | 73 |
| 5.5 | Untersuchungen zur Isomerisierung von n-Buten-(1) | 75 |
| 5.6 | Untersuchungen zur Oxidation von Kohlenmonoxid | 80 |
| 6 | Experimentelle Bedingungen der durchgeführten Versuche und deren Ergebnisse | 81 |
| 6.1 | Zielsetzung | 81 |
| 6.2 | Experimentelle Bedingungen | 82 |
| 6.3 | Produktverteilungen der Oxidation von n-Buten-(1) und Butadien-(1,3) | 83 |
| 6.4 | Verbrauchs- und Bildungsgeschwindigkeiten der Oxidation von n-Buten-(1), Butadien-(1,3) und MSA | 85 |
| 6.4.1 | Oxidation von n-Buten-(1) | 85 |
| 6.4.2 | Oxidation von Butadien-(1,3) | 87 |
| 6.4.3 | Oxidation von Maleinsäureanhydrid | 87 |
| 6.5 | Zusammenfassende Beschreibung der Meßergebnisse | 92 |
| 6.6 | Ableitung eines Reaktionsschemas | 93 |
| 7 | Kinetische Modellierung der ablaufenden Reaktionen | 95 |
| 7.1 | Modelldiskriminierung | 95 |
| 7.2 | Kinetische Beschreibung der in homogener Phase ablaufenden Reaktionen | 110 |
| 7.3 | Anwendung des Redoxmodells auf die Einzelschritte des vorliegenden Reaktionsnetzwerkes | 113 |
| 7.4 | Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der scheinbaren Aktivierungsenergien | 115 |
| 8 | Reaktionstechnische Berechnungen der Oxidation von Buten sowie Butadien | 121 |
| 8.1 | Isotherme Reaktionsführung | 122 |
| 8.2 | Polytrope Reaktionsführung | 126 |
| 8.2.1 | Berechnung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen in einem Laborreaktor | 130 |
| 8.2.2 | Berechnung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen für einen großtechnischen Reaktor | 133 |

| | | Seite |
|---|---|---|
| 9 | Diskussion der Ergebnisse | 140 |
| 9.1 | Kinetische Beschreibung der Oxidation von Buten und Butadien | 140 |
| 9.1.1 | Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten | 140 |
| 9.1.2 | Verbrauchsgeschwindigkeit von Butadien | 146 |
| 9.1.3 | Bildungsgeschwindigkeiten der Oxidationsprodukte | 148 |
| 9.2 | Anwendung der im Kreislaufreaktor ermittelten Reaktionskinetik | 151 |
| 9.2.1 | Kinetische Charakterisierung des Selektivitätsverhaltens des eingesetzten Katalysators | 153 |
| 9.2.2 | Vorausberechnung von Produktverteilungen für den katalytischen Festbettreaktor | 156 |
| 9.2.3 | Vorschläge für eine Modifizierung der Verfahrensführung der Oxidation von Buten | 158 |
| 10 | Symbolverzeichnis | 161 |
| 11 | Literatur- und Quellenverzeichnis | 163 |
| 12 | Anhang | 167 |
| 12.1 | Meßergebnisse | 167 |
| 12.2 | Eichkurven der Reaktionsprodukte auf der DES-Säule | 183 |
| 12.3 | Spezifikationsliste | 187 |
| 12.4 | Verwendete Chemikalien und deren Reinheit | 187 |
| 12.5 | Gleichgewichtsberechnung der Butenisomerisierung | 189 |

Verzeichnis der Tabellen


| | Seite |
|---|---|
| 1. Analysenbedingungen | 39 |
| 2. Korrekturfaktoren der Oxidationsprodukte auf der DES-Säule | 42 |
| 3. Korrekturfaktoren der Monocarbonsäuren sowie MSA bezogen auf Propionsäure (Trennsäule und Analysenbedingung siehe Tab. 1) | 43 |
| 4. Vergleich der Konzentrationsbestimmung von MSA mit der Titration und mit der Gaschromatographie | 43 |
| 5. Zusammensetzung des Katalysators in Massen % | 46 |
| 6. Physikalische Eigenschaften des Katalysators | 47 |
| 7. Leerraumversuche zur Oxidation von Furan | 57 |
| 8. Leerraumversuche zur Oxidation von MSA | 58 |
| 9. Betriebsbedingungen am betrachteten Betriebspunkt (Vers.-Nr. 14) | 66 |
| 10. Reaktionsenthalpien und spezifische Wärmekapazitäten für die Berechnung der adiabatischen Temperaturerhöhung | 68 |
| 11. Stoffdaten und Kennzahlen für den Betriebspunkt von Tabelle 9 | 71 |
| 12. Ergebnisse zur Kinetik der Isomerisierung von n-Buten-(1) | 76 |
| 13. Ergebnisse zur Oxidation von Kohlenmonoxid | 80 |
| 14. Ergebnisse zur Oxidation von MSA mit Luftsauerstoff im Glasreaktor | 92 |
| 15. Konstanten aus der Parameterschätzung für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten | 105 |
| 16. F-Test für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten bei konstantem Sauerstoffpartialdruck | 108 |
| 17. Experimente bei variablem Sauerstoffpartialdruck für die Oxidation von Buten - Vergleich von Messung und Berechnung für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten | 109 |
| 18. Geschwindigkeitskonstanten der in homogener Phase ablaufenden Reaktionen | 111 |
| 19. Kinetische Parameter der Buten- bzw. Butadien-Oxidation | 117 |

Seite

20. Ergebnisse der Reaktorberechnung für die Oxidation von Buten sowie Butadien bei isothermer Fahrweise 124-125

21. Ergebnisse der Reaktorberechnung für die Oxidation von Buten sowie Butadien bei einer Temperatur von 450°C 127

22. Reaktorberechnung für die Oxidation von Buten bei polytroper Fahrweise für einen Laborreaktor 131

23. Daten des Reaktors für die Reaktorberechnung 133

24. Reaktorberechnung für die Oxidation von Buten bei polytroßer Fahrweise 135

25. Kinetik der Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten 143

26. Vergleich von scheinbaren Aktivierungsenergien für die Reoxidation des Katalysators bzw. der Adsorption von Sauerstoff auf der Katalysatoroberfläche (an $V_2O_5$-haltigen Katalysatoren) 145

27. Kinetische Ansätze für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Butadien 147

Verzeichnis der Abbildungen


| | Seite |
|---|---|
| 1. Einsatz von Maleinsäureanhydrid in der chemischen Industrie | 3 |
| 2. Preisentwicklung von Benzol, Butan, Buten und MSA | 4 |
| 3. Aufbau des verwendeten Rechenprogramms für die Parameterschätzung | 30 |
| 4. Fließschema der Meßapparatur | 32 |
| 5. Kreislaufreaktor nach Berty | 34 |
| 6. Kreislaufreaktor aus Glas | 36 |
| 7. Chromatogramm der Oxidationsprodukte auf einer DES-Säule | 40 |
| 8. Verweilzeitverhalten im Berty-Reaktor bei 200 rpm | 50 |
| 9. Verweilzeitverhalten im Berty-Reaktor bei 1500 rpm und einem Durchsatz von 100 Nl/h | 51 |
| 10. Verweilzeitverhalten im Berty-Reaktor bei 1500 rpm und einem Durchsatz von 150 Nl/h | 52 |
| 11. Verweilzeitverhalten im Glasreaktor bei 1000 rpm | 54 |
| 12. Verweilzeitverhalten im Glasreaktor bei 1500 rpm | 55 |
| 13. Verbrauchsgeschwindigkeit von n-Buten-(1) und Bildungsgeschwindigkeiten von cis- und trans-Buten-(2) unter Luftsauerstoff bei 207°C und einer Eingangskonzentration von 1,3 mol% n-Buten-(1) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit | 61 |
| 14. Verbrauchsgeschwindigkeit von n-Buten-(1) und Bildungsgeschwindigkeiten von cis- und trans-Buten-(2) unter Stickstoff bei 453°C und einer Eingangskonzentration von 1,3 mol% n-Buten-(1) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit | 62 |
| 15. Aktivität des Katalysators in Abhängigkeit von der Katalysatorstandzeit | 64 |
| 16. Überprüfung der Katalysatoraktivität anhand von Standardversuchen | 65 |
| 17. Bildungsgeschwindigkeiten von cis- und trans-Buten-(2) unter Luftsauerstoff in einem Temperaturbereich zwischen 156 und 218°C | 77 |
| 18. Scheinbare Aktivierungsenergien der Bildungsgeschwindigkeiten von cis- und trans-Buten-(2) | 79 |
| 19. Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten | 86 |
| 20. Verbrauchsgeschwindigkeit von Butadien | 88 |
| 21. Bildungsgeschwindigkeiten der Oxidation von Butadien bei 362°C | 89 |

Seite

22. Bildungsgeschwindigkeiten der Oxidation von Butadien bei 377°C 90

23. Bildungsgeschwindigkeiten der Oxidation von Butadien bei 395°C 91

24. Bildungsgeschwindigkeit der in homogener Phase gebildeten Nebenprodukte in Abhängigkeit vom Butadienpartialdruck im Reaktor 112

25. Scheinbare Aktivierungsenergien der Reaktionsschritte bei der Oxidation von Buten 118

26. Scheinbare Aktivierungsenergien der Reaktionsschritte bei der Oxidation von Butadien 119

27. Scheinbare Aktivierungsenergie für die Reoxidation des Katalysators 120

28. Zusammenstellung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen für die Betriebsbedingungen 3 bis 5 132

29. Temperatur- und Konzentrationsprofile der Betriebsbedingung 6 136

30. Temperatur- und Konzentrationsprofile der Betriebsbedingung 7 137

31. Temperatur- und Konzentrationsprofile der Betriebsbedingung 8 138

32. Temperatur- und Konzentrationsprofile der Betriebsbedingung 9 139

33. Vergleich von gemessenen und berechneten Verbrauchsgeschwindigkeiten von Buten (Symbole: Meßwerte; durchgezogener Kurvenzug: berechnet nach Gl. 1 des Abschnitts 7.3) 142

34. Vergleich von gemessenen und berechneten Bildungsgeschwindigkeiten der Oxidation von Butadien bei 395°C (Symbole: Meßwerte; durchgezogener Kurvenzug: berechnet nach Gln. 2, 3, 5 und 6 des Abschnitts 7.3) 152

35. Abhängigkeit der Selektivität an MSA von der Reaktionstemperatur bei vollständigem Umsatz (Kurvenzug 1: Oxidation von Butadien; Kurvenzug 2: Oxidation von Buten);berechnet nach den Gln. 1 bis 7 des Abschnitts 7.3 155

## 1. Einleitung und Problemstellung

Mit der zunehmenden Preiserhöhung von Benzol, das früher ausschließlich als Einsatz für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid (MSA) verwendet wurde, ist das Interesse gestiegen, MSA auf einem anderen Wege zu produzieren. Hierbei bietet sich die Synthese ausgehend von $C_4$-Kohlenwasserstoffen (insbesondere Buten und Butan) an, da diese bei der Benzinpyrolyse zur Ethylen- und Propenherstellung als Überschußprodukte anfallen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Kinetik der Oxidation von Buten eingehend untersucht, um mit deren Kenntnis eine Simulierung des Verhaltens eines großtechnischen Reaktors und eine Ausbeutemaximierung für MSA zu ermöglichen.

Die Bedeutung von Maleinsäureanhydrid als Grundstoff von Polyesterharzen, Lackrohstoffen und Fumarsäure ist in den letzten Jahren ständig größer geworden. Aus der Abbildung 1 ist zu ersehen, daß MSA ein Ausgangsstoff für zahlreiche weitere chemische Produkte ist [1].

Großtechnisch wird MSA zur Zeit noch immer überwiegend durch Oxidation von Benzol mit Luftsauerstoff an einem Katalysator auf der Basis Vanadiumpentoxid bei 1 bis 3 bar und 400-450°C hergestellt. Daneben fällt MSA auch als Nebenprodukt bei der Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus Naphthalin und o-Xylol an. Die neueren Verfahren dagegen gehen nicht mehr von Benzol, sondern von $C_4$-Kohlenwasserstoffen, die bei der Benzinpyrolyse zur Ethylen- und Propenherstellung als Nebenprodukte anfallen, als Einsatz aus.

Die Zukunftsaussichten der beiden Verfahren zur Herstellung von MSA sind eng mit der Entwicklung des jeweiligen Rohstoffpreises verknüpft [2]. Die Abbildung 2 zeigt, daß in den letzten Jahren die Verfahren zur Oxidation der n-Butene aufgrund des steigen-

den Benzolpreises zunehmend an Bedeutung gewonnen hat [3]. Nachteilig bei beiden Verfahrensvarianten ist der Umstand, daß größenordnungsmäßig etwa 40 bis 60 Mol% des eingesetzten Kohlenstoffs zu Kohlenmonoxid bzw. Kohlendioxid durchoxidiert werden. Um die Selektivität der Reaktion für MSA zu erhöhen, bedarf es in erster Linie verbesserter Katalysatoren. Eine Unterstützung für solche Entwicklungsarbeiten stellt die Kenntnis der Reaktionsschritte dar,die zu den unerwünschten Nebenreaktionen führen. Ein geeignetes Mittel, diese zu charakterisieren, stellen kinetische Informationen über das zusammengesetzte Reaktionssystem dar,die aber auch zur Vorausberechnung eines Reaktors bzw. seines Verhaltens im Hinblick auf Umsatz, Ausbeute und Überhitzungen in der Katalysatorschüttung notwendig sind. Unter diesen Gesichtspunkten wurde die Kinetik der Oxidation von n-Buten-(1) mit Luft an einem Katalysator auf der Basis $V_2O_5/P_2O_5$ untersucht. Daneben dienen kinetische Untersuchungen aber auch zur Aufklärung der Kinetik und liefern einen Beitrag zum Reaktionsmechanismus.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Ergebnisse über die Oxidation von $C_4$-Kohlenwasserstoffen, besonders im Hinblick auf die Eigenschaften der eingesetzten Katalysatoren, publiziert. Zur Kinetik dieser Umsetzungen sowie zum zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus gibt es jedoch nur vergleichsweise wenige Arbeiten. Bei den bisher bekannten kinetischen Untersuchungen wurde im wesentlichen angestrebt,die Verbrauchsgeschwindigkeit des Kohlenwasserstoffs quantitativ zu erfassen, wobei die Bildung der Nebenprodukte, d.h.insbesondere Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, in einem gemeinsamen Reaktionsweg "konzentriert" wurde. Dies gibt naturgemäß keine Hinweise darauf, welche Reaktionsschritte im einzelnen unterdrückt werden müssen. Es war daher auch das Ziel der vorliegenden Arbeit,den Reaktionsablauf durch ein gegenüber dem bekannten Kenntnisstand erweitertes Reaktionsschema unter besonderer Berücksichtigung der Nebenprodukte kinetisch zu erfassen und Hinweise auf den Reaktionsmechanismus zu erhalten.

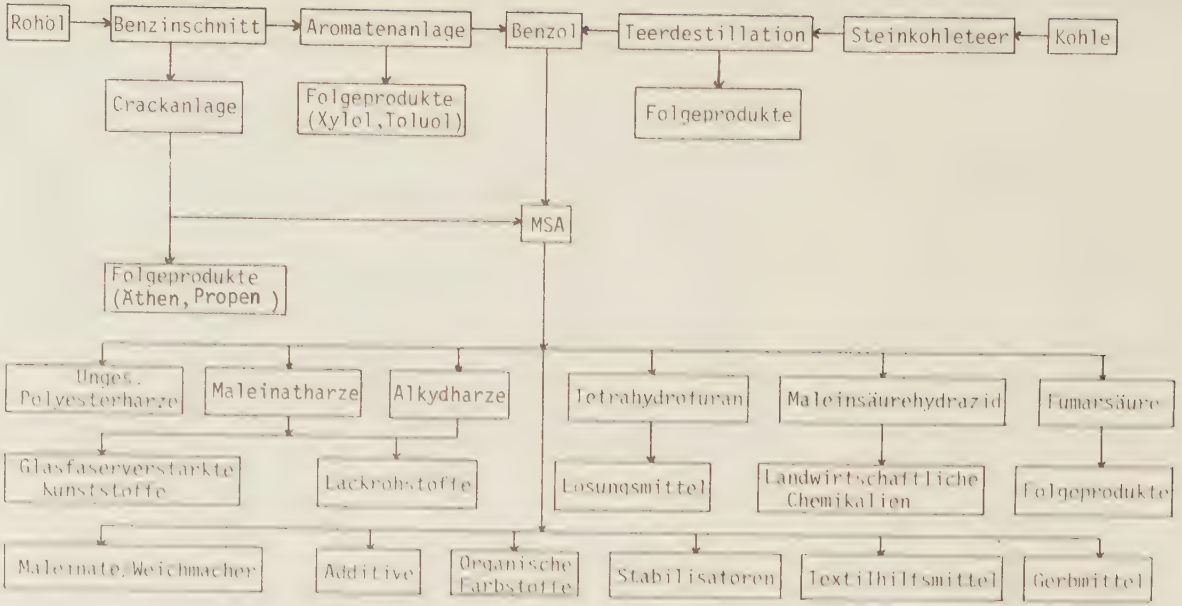



Abb. 1 Einsatz von Maleinsäureanhydrid in der chemischen Industrie.

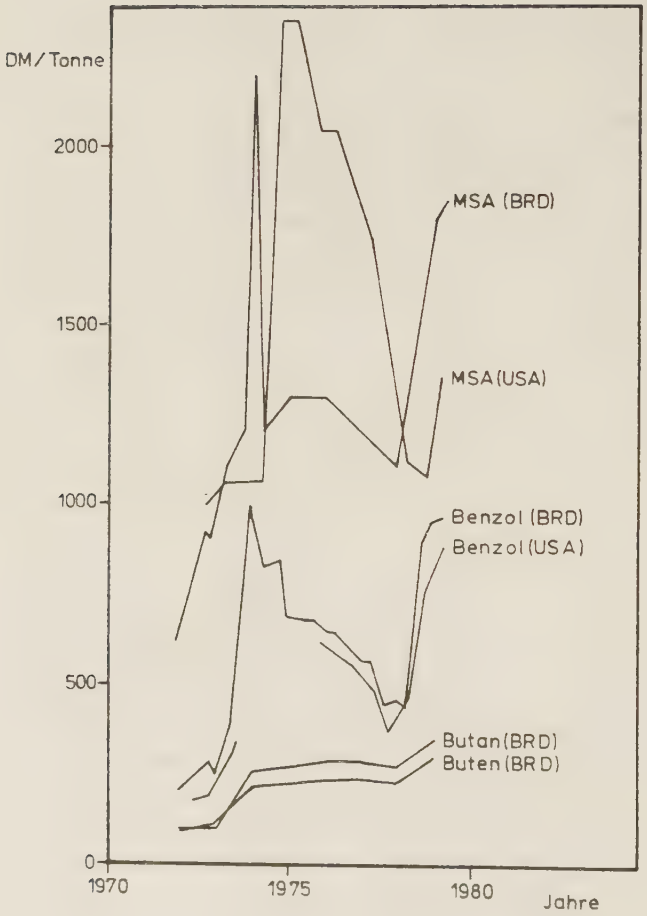



Abb. 2
Preisentwicklung von Benzol, Butan, Buten und Maleinsäureanhydrid [3] .

## 2. Wissenschaftlicher Kenntnisstand über die Oxidation von Buten zu Maleinsäureanhydrid

Bei der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von $C_4$-Kohlenwasserstoffen (insbesondere der n-Butene) mit Luftsauerstoff erhält man je nach Art des Katalysators und der Betriebsbedingungen Maleinsäureanhydrid, zu Maleinsäureanhydrid führende Zwischenprodukte sowie sauerstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen, die in Nebenreaktionen gebildet werden.

Die Bruttogleichung für die Bildung von MSA aus Buten lautet:

$$C_4H_8 + 3\ O_2 \rightarrow C_4H_2O_3 + 3\ H_2O \qquad (2\text{-}1)$$

Daneben wird Buten auch zu den Kohlenoxiden CO und $CO_2$ nach folgenden Bruttogleichungen oxidiert:

$$C_4H_8 + 4\ O_2 \rightarrow 4\ CO + 4\ H_2O \qquad (2\text{-}2)$$

$$C_4H_8 + 6\ O_2 \rightarrow 4\ CO_2 + 4\ H_2O \qquad (2\text{-}3)$$

Alle drei Reaktionen verlaufen irreversibel und stark exotherm.

In der nachstehenden Literaturübersicht werden Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation, Reaktionsschemata, Reaktionsmechanismen sowie bisher bekannte kinetische Ansätze der Oxidation von Buten vorgestellt. Das Schwergewicht wird jedoch auf den Mechanismus und die Kinetik der ablaufenden Reaktionen gelegt. Dazu wird zwischen Reaktionsschema und Reaktionsmechanismus unterschieden, da das Reaktionsschema lediglich die entstehenden Zwischen- und Nebenprodukte der Oxidation aufzeigt, ohne jedoch auf die einzelnen auf der Katalysatoroberfläche ablaufenden Reaktionen einzugehen.

## 2.1 Katalysatoren

Für die katalytische Gasphasenoxidation von $C_4$-Kohlenwasserstoffen zu MSA sind als Katalysatoren die Oxide $V_2O_5$, $MoO_3$, $WO_3$, $SeO_2$ und $As_2O_5$ bekannt [4]. Speziell für die Oxidation von n-Butenen haben sich Katalysatoren auf der Basis $V_2O_5$ und/oder $MoO_3$ aufgrund ihrer relativ hohen Selektivitäten für MSA bewährt.In der Patentliteratur werden zahlreiche Katalysatoren großtechnischer Verfahren beschrieben. Hucknall [5] gibt eine ausführliche Übersicht über die Katalysatoren der Verfahren der Princeton Chem. Res. Inc., ICI Ltd., Mitsubishi Chem. Ind. Co. Ltd., Petrotex Chem. Corp. und der BASF AG. Die Basiskomponenten dieser kommerziellen Katalysatoren sind hauptsächlich Vanadium-und Phosphoroxide. Daneben hat die ICI auch kommerzielle Katalysatoren auf Molybdänoxidbasis entwickelt.

Katalysatoren aus reinem $V_2O_5$ weisen eine sehr große Aktivität auf, aber die Selektivität an MSA ist infolge einer verstärkten Durchoxidation von MSA zu den Kohlenoxiden nur recht gering. Wesentlich bessere Selektivitäten für MSA weisen $V_2O_5$-$P_2O_5$-Katalysatoren auf, da sie sowohl die Oxidation von MSA zu Kohlenmon- bzw. Dioxid als auch unerwünschte Nebenreaktionen verringern [6]. Durch die $P_2O_5$-Zugabe wird eine Verringerung der Katalysatoroberfläche bewirkt, so daß die Adsorption von Reaktanden auf der Katalysatoroberfläche durch die Verringerung der Anzahl der aktiven Zentren vermindert wird [4].

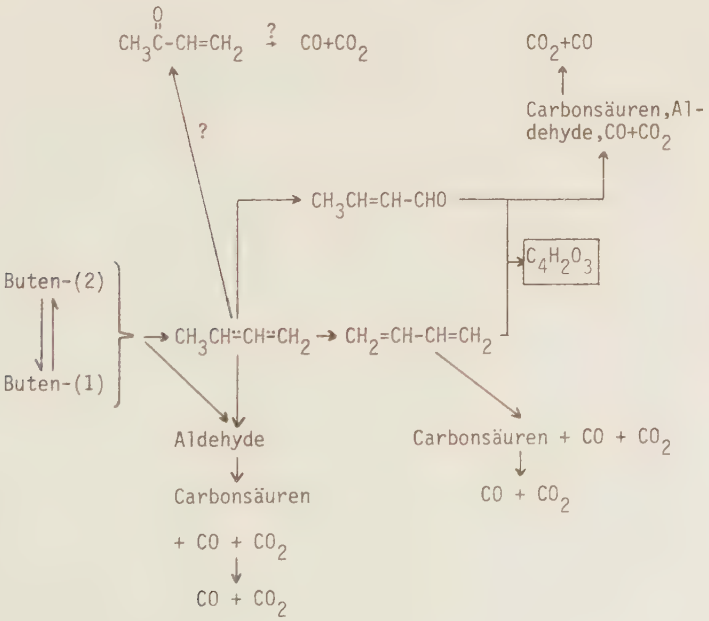
Nakamura et al. [7] konnten zeigen,daß die Selektivität an MSA und die Aktivität dieser Mischkatalysatoren in starkem Maße vom Oxidationszustand des Vanadiums, der auf dem Katalysator zwischen $V^{3+}$ und $V^{5+}$ schwanken kann, und dem Aggregationsgrad der Vanadiumionen abhängig ist. Vanadyl-Phosphat-Katalysatoren, in denen das Atomverhältnis $V : P = 1 : 2$ , die mittlere Oxidationszahl der Vanadiumionen 4,0 und diese Vanadiumionen am stärksten aggregiert waren, ergaben die höchste Selektivität. Als optimale Re-

aktionstemperatur erwies sich 450°C, da mit weiter zunehmender Temperatur die Selektivität an MSA infolge von C-C-Spaltungen mit anschließender Durchoxidation zu CO und $CO_2$ wieder abnahm.

Der Einfluß von Alkalimetall als Promotor auf $V_2O_5$-$P_2O_5$-Katalysatoren wurde von Ai [8] untersucht. Während eine Zugabe von 10% Lithium keinen signifikanten Effekt zeigte, erniedrigten Spuren von Natrium oder Kalium die Oxidationsaktivität beträchtlich.

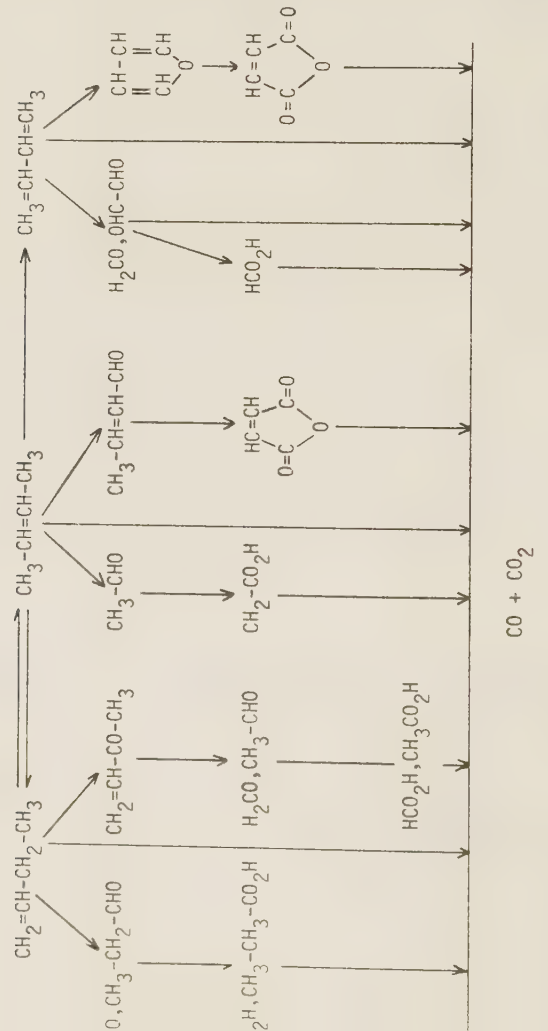
## 2.2 Reaktionsschemata

Die Bildung von MSA läuft über verschiedene Zwischenstufen ab. In einem Übersichtsartikel nahmen Sampson und Shooter [9] für die Luftoxidation von Buten an $V_2O_5/P_2O_5$-Katalysatoren folgendes Schema an:

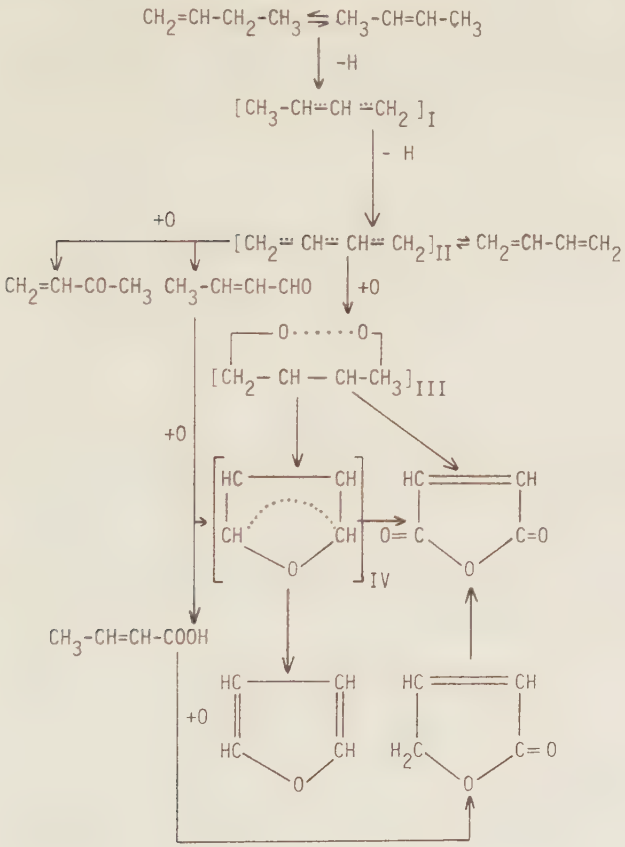


Dieses Reaktionsschema zeigt, daß MSA in parallel verlaufenden Reaktionswegen über die Zwischenprodukte Butadien und Crotonaldehyd entsteht. Daneben werden in Nebenreaktionen auch noch Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren, die jeweils zu CO und $CO_2$ weiteroxidiert werden können, gebildet.

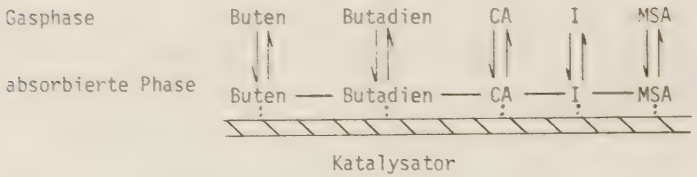
Kernos und Moldavskii [10] nahmen zusätzlich noch Furan als Zwischenprodukt an, wie das folgende Reaktionsschema zeigt.



In einer späteren Arbeit [11] wurden mögliche auf der Katalysatoroberfläche adsorbierte Oberflächenkomplexe, wie z.B. ein π-Allyl-Komplex, dessen Bildung durch eine Wasserstoffabstraktion am Butenmolekül erfolgt, postuliert.

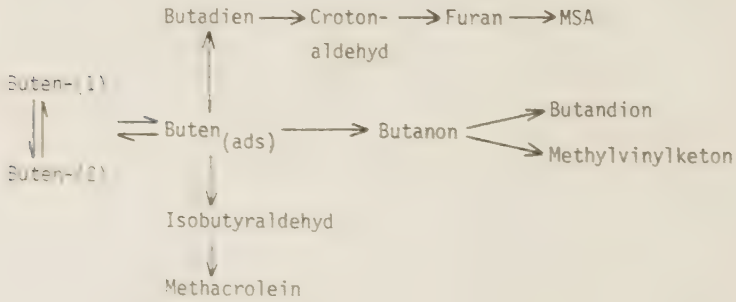


Ein anderes Konzept zur Beschreibung des Reaktionsablaufs unter Berücksichtigung aller Adsorptions- und Desorptionsprozesse der Ausgangsverbindung und der gebildeten Spezies auf der Katalysatoroberfläche wird von Ai et al. [12,31] verfolgt. Derartige Reaktionsschemata wurden zuerst von Boutry und Montarnal [13] auf die Oxidation von Ethylen sowie Buten angewandt. Bei der Oxidation von Buten verläuft nach Untersuchungen der Autoren die Bildung von MSA über die Zwischenprodukte Butadien, Crotonaldehyd und einem Zwischenprodukt I.



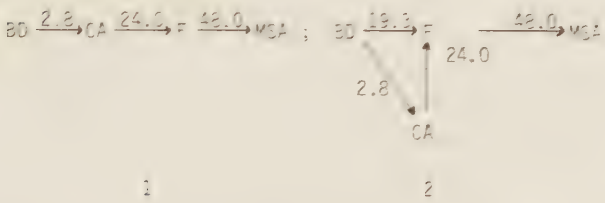

Hierbei stellt Crotonaldehyd (CA) im Gegensatz zu allen bisher aufgeführten Reaktionsschemata eine direkte Zwischenstufe zur Bildung von MSA dar.

Delgrange und Blanchard [14] nahmen ebenfalls an, daß die Bildung von MSA direkt über die Zwischenprodukte Butadien, Crotonaldehyd und Furan erfolgt.



Daneben gibt dieses Reaktionsschema noch die Bildung der Nebenprodukte Isobutyraldehyd, Methacrolein, Methylethylketon, Methylvinylketon und Butandion an. (Beim Einsatz von Isobutyraldehyd und Methylethylketon wurde kein MSA gebildet.)

Um aber festzustellen, ob MSA auf direktem über Crotonaldehyd als Zwischenprodukt verlaufender Reaktionsweg gebildet wird, bestimmten Ostrousmo und Kernos [15] für folgende Reaktionsschemata Geschwindigkeitskonstanten unter der Annahme einer Reaktion pseudo-erster Ordnung.




Danach ist der Reaktionsschritt von Butadien zu Crotonaldehyd der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in System 1. In diesem Fall sollte die Ausbeute an Furan sehr viel geringer sein als beim Einsatz von Crotonaldehyd, was aber nicht mit den experimentellen Ergebnissen der Autoren übereinstimmte, da in ihren Experimenten die Bildung von Furan aus Crotonaldehyd und Butadien in vergleichbarer Größenordnung lag, während die Bildungsgeschwindigkeit von Crotonaldehyd aus Butadien sehr klein war. Zu dem gleichen Ergebnis kamen Seeboth et al. [16] beim Einsatz von allen in der Literatur diskutierten Zwischenprodukten, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die Oxidation von Buten zu MSA nur in einer Nebenreaktion über Crotonaldehyd verläuft.

Daneben werden in der Literatur noch weitere Reaktionsschemata angenommen, die jedoch nur noch zusätzlich ablaufende Nebenreaktionen [17] oder die mögliche Weiteroxidation von MSA zu CO und $CO_2$ berücksichtigen [18].

## 2.3 Reaktionsmechanismen

Über den Reaktionsablauf heterogen-katalysierter Gasphasenoxidationsreaktionen sind in der Literatur zwei Modellvorstellungen bekannt. Das ältere Modell [19] nimmt folgenden Radikalkettenmechanismus in Anlehnung an radikalisch verlaufende Oxidationsprozesse in flüssiger Phase an:

$$R\text{-}H + X \rightarrow H\text{-}X + R\cdot$$

$$R\cdot + O_2 \rightarrow R\text{-}O\text{-}O\cdot$$

$$R\text{-}O\text{-}O\cdot + H\text{-}X \rightarrow R\text{-}O\text{-}O\text{-}H + X$$

mit X=Katalysator

Die Kettenreaktion wird durch den Katalysator als Wasserstoffacceptor unter Bildung eines freien Radikals R· initiiert. Dieses Radikal bildet mit dem Luftsauerstoff ein Peroxiradikal, das unter Wasserstoffaufnahme den Katalysator reoxidiert und ein Hydroperoxid bildet. Das Hydroperoxid kann unter Bildung von Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren zerfallen. Die Bildung von Carbonsäureanhydriden konnte allerdings mit diesem Mechanismus nicht erklärt werden, so daß dieses Konzept in den Jahren danach keine weitere Anwendung fand. Außerdem sprechen experimentelle Ergebnisse bei der Oxidation von o-Xylol zu PSA [20] und Buten zu MSA gegen den Radikalkettenmechanismus. So konnte ebenso wie o-Xylol auch Buten ohne in der Gasphase vorhandenen Sauerstoff an einem $V_2O_5$ enthaltenen Katalysator oxidiert werden, wobei $V_2O_5$ partiell zu $V_2O_4$ reduziert wurde.

In einer neueren Modellvorstellung wird von Cullis [21] die Ad- bzw. Desorption der reaktiven Spezies, die Diffusion dieser Spezies zu den katalytisch aktiven Zentren, mögliche Elektronentransportprozesse an den aktiven Zentren sowie die eigentliche Oberflächenreaktion berücksichtigt. Im einzelnen können nach diesem Modell folgende Teilschritte ablaufen:

- Schritt 1 : Adsorption der Reaktanden an der Katalysatoroberfläche

- Schritt 2 : Diffusion der adsorbierten Spezies zu den aktiven Zentren

- Schritt 3 : Elektronentransportprozesse an den aktiven Zentren (Redox-cyclus) z.B.:

a) $O_{2(ads.)} + e \rightarrow O^-_{(ads.)}, O^{2-}_{(ads.)}, O^-_{2(ads.)}$

b) $RH_{(ads.)} \rightarrow RH^+_{(ads.)} + e$

- Schritt 4 : Chemische Wechselwirkung der neutralen und geladenen Spezies (auch Sauerstoffanionen aus dem Katalysatorgitter können an der Reaktion teilnehmen)

$$\left.\begin{matrix} RH_{(g)} \\ RH_{(ads)} \\ RH^+_{(ads.)} \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} O_{2(g)} \\ O_{2(ads.)} \\ O^-_{2(ads.)} \\ O^-_{(ads.)} \\ O^{2-}_{(ads.)} \end{matrix}\right. \rightarrow \begin{matrix} \text{aktivierter} \\ \text{Komplex} \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} \text{ads.} \\ \text{Prod.} \end{matrix}$$

- Schritt 5 : Desorption der Produkte

Bei der Gasphasenoxidation von Buten zu MSA wird für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten an einem $V_2O_5/P_2O_5$-Katalysator von Sunderland [18] angenommen, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt Buten aus der Gasphase mit auf dem Katalysator absorbiertem Luftsauerstoff nach einem Mechanismus von Eley-Rideal reagiert, wobei auf der Katalysatoroberfläche absorbiertes MSA und $CO_2$ inhibierend wirkten.

Im Gegensatz dazu wird ebenfalls an einem $V_2O_5/P_2O_5$-Kontakt von Varma und Saraf [22] postuliert,daß die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten mit einem Redox-Modell beschrieben werden kann, wonach Buten aus der Gasphase mit dem Gittersauerstoff des Katalysators reagiert. Der Katalysator wird in einem dazu simultan ablaufenden Teilschritt mit Luftsauerstoff reoxidiert. Dieser Mechanismus wird auch durch ESR-Untersuchungen von Nakamura et al.[7] an $V_2O_5/P_2O_5$-Katalysatoren, die auf verschiedene Arten hergestellt wurden, gestützt. Diese ESR-Messungen ergaben, daß die Oxidation von Buten wahrscheinlich über einen Redox-Mechanismus ($V^{4+} - V^{5+}$) verläuft, bei dem der Gittersauerstoff in Form von V = O Bindungen eine bedeutende Rolle bezüglich Aktivität und Selektivität zukommt.

Ebenfalls mit der ESR-Methode wurde von Fricke et al. [23] an Vanadium-Phosphor-Oxid-Katalysatoren, die $SiO_2$ als Träger enthalten, die Bildung von $O^-$- und $O_2^-$-Radikalen untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß ohne Phosphorzusatz bevorzugt die zur Totaloxidation führenden $O^-$ - sowie $O_2^-$ - Ionen gebildet werden. Durch Variation des Phorphorzusatzes konnte weiterhin gezeigt werden, daß die Bildung dieser $O^-$ - und $O_2^-$ - Spezies mit zunehmendem Phorphorgehalt verringert wird. Die Autoren kamen außerdem zu dem Ergebnis, daß zunehmende Mengen Phosphor die Reduzierbarkeit der Katalysatoren erhöhen und die quadratisch-pyramidale Koordination der $V^{4+}$ - Ionen stabilisieren. Damit wird die Möglichkeit geschaffen, daß die selektive Oxidation von Buten über einen Redoxmechanismus abläuft, wobei das vom Kohlenwasserstoff reduzierte $V^{4+}$ mit Luftsauerstoff reoxidiert wird. Mit weiter zunehmender Phosphorkonzentration wird jedoch die Bildung der $V^{4+}$ - Ionen limitiert, so daß eine maximale Selektivität für MSA bei einem Verhältnis von etwa P : V = 2 : 1 erreicht wurde.

Zu den gleichen Ergebnissen führten bereits Untersuchungen von Haber [24] , bei denen nur solche Katalysatoren eine gute

Selektivität aufwiesen, deren Oberfläche von adsorbierten Sauerstoffmolekülen oder Sauerstoffatomen vollständig frei ist. Die selektive Oxidation erfolgte nur mit dem Gittersauerstoff des Katalysators.Folgende Bedingungen wurden von den Autoren angegeben, die erfüllt sein müssen, wenn ein Katalysator eine gute Selektivität aufweisen soll:

- An der Oberfläche müssen aktive Zentren vorhanden sein, die imstande sind, den Kohlenwasserstoff in Form eines $\pi$-Allylkomplexes zu adsorbieren.
- An der Oberfläche müssen aktive Zentren vorliegen, die in der Lage sind, das zweite Wasserstoffatom zu abstrahieren und einen durch $\sigma$-Bindung gebundenen Allylrest zu bilden.
- Die Oberfläche darf keinen Sauerstoff in Form von $O_2$, $O_2^-$, $O^-$ usw. adsorbieren.
- Die Struktur des Kristallgitters oder die im Anionenteilgitter auftretenden Defekte müssen eine rasche Diffusion der Sauerstoffionen durch das Gitter ermöglichen.
- An der Oberfläche sollen Zentren auftreten, die eine rasche Reoxidation des bereits reduzierten Katalysators ermöglichen.

Brkic und Trifiro [25] nehmen an, daß bei der Oxidation von Buten zu MSA sowohl an V/P- als auch an Mo-Oxid-Katalysatoren nur die oxidative Dehydrierung des Butens zu Butadien mit dem Gittersauerstoff des Katalysators erfolgt, während für die Weiteroxidation des Butadiens molekular auf der Katalysatoroberfläche adsorbierter Sauerstoff verantwortlich ist. Im Gegensatz dazu wird von Vanhove et al.[26] auch für die Oxidation von Butadien an einem $MoO_3$-$TiO_2$-Katalysator ein Redoxmechanismus postuliert. Akimoto et al. [27,28] konnten mit Hilfe von ESR-Untersuchungen bei der Oxidation von Butadien zu MSA ebenfalls zeigen, daß ebenso wie an $MoO_3$ - auch an $V_2O_5$ - Katalysatoren die Selektivität an MSA von dem doppelt gebundenen Gittersauerstoff

V = O abhängig ist.

Der bisherige Kenntnisstand zeigt, daß bei der Gasphasenoxidation von Buten Radikalreaktionen, wenn überhaupt, dann nur in untergeordneter Rolle zu erwarten sind. Die jeweiligen Reaktionen auf der Katalysatoroberfläche werden hauptsächlich durch Ad- bzw. Desorptionsvorgänge, Diffusion der adsorbierten Spezies zu den aktiven Zentren, Elektronentransportprozessen an den aktiven Zentren sowie der chemischen Wechselwirkung der neutralen und geladenen Teilchen beeinflußt. Bei der Oxidation von Buten sowie Butadien werden in der Literatur neutrale oder geladene Spezies angenommen. Die Vielzahl der Hinweise, auch mit unterschiedlichen Untersuchungsmethoden (z.B. ESR), deutet jedoch auf Oberflächenreaktionen geladener Spezies hin, wobei insbesondere nach Untersuchungen von Haber [24] die selektive Oxidation weitgehend mit dem Gittersauerstoff $O^{2-}$ erfolgt, während die Sauerstoffspezies $O^-$ und $O_2^-$ lediglich zur Totaloxidation führen.

## 2.4 Kinetik der Oxidation von Buten und Butadien

Reaktionskinetische Untersuchungen der Oxidation von Buten und Butadien wurden bisher an Katalysatoren durchgeführt, die sich im wesentlichen in solche einteilen lassen, die $MoO_3$ oder $V_2O_5/P_2O_5$ als katalytisch wirksame Komponente enthalten. Im folgenden soll daher zunächst auf kinetische Untersuchungen an $MoO_3$-Katalysatoren und daran anschließend an $V_2O_5/P_2O_5$ - Kontakten eingegangen werden.

### 2.4.1 Untersuchungen an Molybdänoxid-haltigen Katalysatoren

Bereits im Jahre 1967 wurde die Kinetik der Oxidation von Buten zu MSA von Sadykhova [29] an einem $Co_3O_4/MoO_3$ - Katalysator in einem Temperaturbereich von 380-440°C untersucht. Die Bildungs-

geschwindigkeit von MSA war dem Butenpartialdruck proportional, jedoch unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck, so daß die Oxidation entsprechend der Gleichung einer irreversiblen Reaktion pseudo-erster Ordnung beschrieben werden konnte:

$$r_{MSA} = k_{MSA} \cdot p_B$$

Für die Aktivierungsenergie der MSA-Bildung wurden 46,9 [kJ/mol] erhalten.

Ebenfalls an einem $Co_3O_4/MoO_3$ - Katalysator konnte von Azimov [30] die Oxidation von Buten bei Temperaturen zwischen 440 und 480°C unter Berücksichtigung von gemessenen Zwischen- und Nebenprodukten (Crotonaldehyd, Methylvinylketon, Formaldehyd, Acetaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure und $CO_2$) mit Ansätzen erster Ordnung bezüglich dieser Produkte beschrieben werden. Die aus dem verwendeten kinetischen Modell berechneten Ergebnisse stimmten gut mit denen überein, die in einer Pilotanlage erhalten wurden.

Während in den bisher erwähnten Arbeiten isotherme Reaktionsbedingungen durch Verdünnen des Katalysators mit Inertmaterial erhalten wurden, untersuchten Dente et al. [17] die Kinetik der Butenoxidation an $MoO_3/Fe_2O_3$ - Katalysatoren in einem nichtisothermen Festbettreaktor. Aufgrund gemessener Produktverteilungen wurden zwei Reaktionsmodelle aufgestellt, die neben dem gewünschten MSA sowie den Endoxidationsprodukten auch das Zwischenprodukt Butadien sowie zur Totaloxidation führendes Formaldehyd berücksichtigten. Bemerkenswert ist, daß nach einem der beiden Schemata $CO_2$ nur aus MSA gebildet werden solle und außerdem Buten nicht einer partiellen Totaloxidation unterliegt. Zur quantitativen Auswertung wurden für alle Komponenten Potenzansätze zugrundegelegt.

### 2.4.2 Untersuchungen an $V_2O_5/P_2O_5$ - Katalysatoren

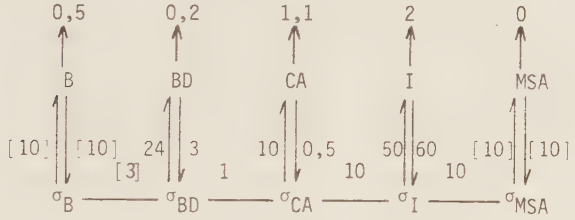
An $V_2O_5/P_2O_5$ - Kontakten wurden infolge ihrer im allgemeinen höheren Selektivität an MSA mehrere kinetische Studien durchgeführt.

Ostroushko et al.[15] nutzten bei der Butenoxidation als erste die Vorteile eines Kreislaufreaktors, in dem Reaktionsgeschwindigkeiten direkt gemessen werden können. Der verwendete Kreislaufreaktor arbeitete nach dem Hubkolbenprinzip. Die Reaktionstemperatur wurde im Bereich von 380 bis 450°C und die Raumgeschwindigkeit zwischen 15000 und 40000 $h^{-1}$ variiert. Beim Einsatz von Furan, Crotonaldehyd, Butyraldehyd, Butadien und den Butenisomeren konnte festgestellt werden, daß die Verläufe der Bildungsgeschwindigkeit von MSA als Funktion der Partialdrucke der Ausgangsverbindungen charakteristische Maxima aufwiesen, die nach Ansicht der Autoren auf die Reduktion des Katalysators zurückzuführen sind, da der Katalysator mit zunehmender Konzentration dieser Ausgangsverbindungen im Reaktor nicht genügend schnell reoxidiert werden konnte. Ein Indiz dafür ist auch eine Änderung der Farbe des Katalysators unter den herrschenden Reaktionsbedingungen.

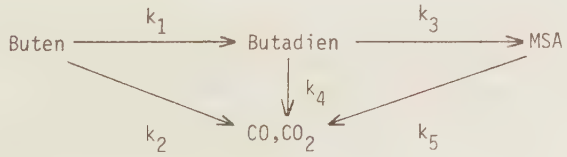
Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks von 0.2 auf 0.95 bar bei einer Reaktionstemperatur von 380°C ergab keine weitere signifikante Verbesserung der Selektivität an MSA. Ebenso war die Selektivität bei einer Reaktionstemperatur von 450°C unabhängig von der Buten-bzw. Butadienkonzentration im Reaktor. Bei dieser Temperatur konnte die Reaktion mit einem kinetischen Ansatz einer Reaktion pseudo-erster Ordnung bezüglich der Kohlenwasserstoffkonzentration beschrieben werden. Für die Oxidation von Butadien wurden Geschwindigkeitskonstanten basierend auf einer Reaktion pseudo-erster Ordnung angegeben, die aber bereits in einem vorangegangenen Kapitel aufgeführt wurden.

Ai et al. [12,31] führten eine umfangreiche Untersuchung zur Oxidation von n-Buten-(1) bei einer Reaktionstemperatur von

460-470°C in einem Festbettreaktor durch. Neben Buten-1 wurden auch cis-Buten-(2) sowie die Zwischenprodukte Butadien und Crotonaldehyd eingesetzt. Unter Zugrundelegung einer Reaktion pseudo-erster Ordnung bezüglich der zu oxidierenden Einsatzstoffe, deren Gültigkeit für die Oxidation von Buten mit Luftsauerstoff nachgewiesen werden konnte, wurden folgende relative Reaktions- sowie Ad- bzw. Desorptionsgeschwindigkeitskonstanten ermittelt:




In neuerer Zeit (1978) führten Varma und Saraf [22] kinetische Messungen zur Oxidation von Buten mit Luftsauerstoff bei tieferen Temperaturen (350-390°C) ebenfalls in einem Festbettreaktor durch. Eingesetzt wurde ein Gemisch aus 53,8% trans-Buten-(2), 41,1% cis-Buten-(2) und 5,1% n-Buten-(1). Die Verbrauchsgeschwindigkeit an Buten konnte mit einem Redox-Modell nach Mars und van Krevelen [32] beschrieben werden. Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten wurden jedoch für Buteneingangskonzentrationen bis 0,01 bar bei einem Gesamtdruck von etwa 1 bar Reaktionen pseudo-erster Ordnung angenommen. Neben dem gewünschten Endprodukt MSA und den Endoxidationsprodukten wurde auch das Zwischenprodukt Butadien bei einer kinetischen Beschreibung des Reaktionsablaufs berücksichtigt:



Für dieses Reaktionsschema wurde ein Differentialgleichungssystem aufgestellt, das in diesem Fall analytisch ausgewertet werden konnte. Die kinetischen Parameter wurden durch nichtlineare Regression nach einer Methode von Powell [33] aus der integrierten Form dieses Differentialgleichungssystems bestimmt.

| Temperatur ($^{o}$C) | Geschwindigkeitskonstanten (g-mol /g hr atm) | | | | S |
|---|---|---|---|---|---|
| | $k_1$ | $k_2$ | $k_3$ | $k_4$ | |
| 350 | 0.30347 | 0.15194 | 0.95329 | 0.48119 | 0.03193 |
| 370 | 0.50328 | 0.23047 | 1.57558 | 0.64797 | 0.01638 |
| 390 | 0.83213 | 0.33426 | 2.50910 | 1.13653 | 0.00532 |

| Reaktion | Aktivierungsenergie (kcal/g-mol) | praeexponentieller Faktor (g-mol /g-cat atm hr) |
|---|---|---|
| I | 22.1 | $1.5867 \times 10^{7}$ |
| II | 17.2 | $1.8866 \times 10^{5}$ |
| III | 20.3 | $1.4432 \times 10^{7}$ |
| IV | 18.8 | $1.4670 \times 10^{6}$ |

$$k_j = A_j^{o} \exp(-E_j/R\,T_s) \; ; \quad j = 1,2,3,4 \quad .$$

Die Konstante für die Totaloxidation von MSA war bei allen untersuchten Temperaturen insignifikant, so daß eine Weiteroxidation von MSA zu CO und $CO_2$ im untersuchten Temperaturbereich ausgeschlossen werden konnte.

Bei noch tieferen Reaktionstemperaturen, und zwar zwischen 300 und 350$^{o}$C, wurden von Sunderland [18] Untersuchungen zur Reaktionskinetik der Oxidation von cis-Buten-(2) in einem Kreislaufreaktor mit äußerem Kreislauf durchgeführt, wobei neben Buten

auch MSA und CO eingesetzt wurde. Das Produktgas bestand aus nicht umgesetztem Buten-(2), MSA, CO, $CO_2$, Crotonaldehyd, Butadien und den Isomeren des Butens, wobei die Butenisomeren ebenso wie die Zwischenprodukte in so geringer Konzentration - verglichen mit MSA, CO und $CO_2$ - vorhanden waren, daß nur die Hauptprodukte in das Reaktionsschema einbezogen wurden. Die Reaktion verlief auf dem verwendeten Katalysator nach folgenden vier Bruttogleichungen:

$$C_4H_8 + \frac{(12 - m)}{2} O_2 \xrightarrow{k_1} mCO + (4 - m)CO_2 + 4H_2O \qquad (1)$$

$$C_4H_8 + 3O_2 \xrightarrow{k_2} C_4H_2O_3 + 3H_2O \qquad (2)$$

$$C_4H_2O_3 + \frac{(6 - n)}{2} O_2 \xrightarrow{k_3} nCO + (4 - n)CO_2 + H_2O \qquad (3)$$

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{k_4} CO_2 \qquad (4)$$

Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten ließen sich für die entsprechenden geschwindigkeitsbestimmenden Schritte mit Hougen-Watson-Ansätzen beschreiben:

$$-r_{C_4H_8(1 \text{ oder } 2)} = \frac{k_{(1 \text{ oder } 2)} \; K_{aO_2} \; p_{O_2} \; p_{C_4H_8}}{(1 + K_{aO_2} \; p_{O_2} + K_{aCO_2} \; p_{CO_2} + K_{aC_4H_2O_3} \; p_{C_4H_2O_3})}$$

$$-r_{C_4H_2O_3} = \frac{k_3 \; K_{aO_2} \; K_{aC_4H_2O_3} \; p_{O_2} \; p_{C_4H_2O_3}}{(1 + K_{aO_2} \; p_{O_2} + K_{aCO_2} \; p_{CO_2} + K_{aC_4H_2O_3} \; p_{C_4H_2O_3})^2}$$

$$-r_{CO} = \frac{k_4 \; K_{aO_2} \; p_{O_2} \; p_{CO}}{(1 + K_{aO_2} \; p_{O_2} + K_{aCO_2} \; p_{CO_2})}$$

Die kinetischen Parameter in diesen Gleichungen wurden durch nichtlineare Regression nach einer Methode von Fletcher und Powell [34] bestimmt:

| Temp. K | $k_1 \times 10^6$ | $k_2 \times 10^6$ | $k_3 \times 10^6$ | $k_4 \times 10^6$ | $K_{a O_2}$ mmHg$^{-1}$ | $K_{a O_2}$ mmHg$^{-1}$ | $K_{a C_4H_2O_3}$ mmHg$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 573 | 0.6 | 0.14 | 0.43 | 0.22 | 0.044 | 0.187 | 0.378 |
| 598 | 0.91 | 0.31 | 1.11 | 0.51 | 0.017 | 0.092 | 0.189 |
| 623 | 1.76 | 0.53 | 2.60 | 1.00 | 0.006 | 0.036 | 0.095 |

| Reaktion | $E_A$ kcal/mol |
|---|---|
| 1 | 22,6 |
| 2 | 18,9 |
| 3 | 25,7±0,8 |
| 4 | 21,5±0,2 |

Die erhaltenen Konstanten zeigen, daß eine Weiteroxidation von CO zu $CO_2$, die normalerweise nur an reinem $V_2O_5$ stattfindet [6], sowie von MSA zu den Endoxidationsprodukten abläuft.

Die Oxidation von Butadien zu MSA konnte von Ai und Suzuki [4] in einem Temperaturbereich von 283 bis 330°C mit einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beschrieben werden. Bei einem hohen Überschuß von Sauerstoff in Bezug auf Butadien und bei Konstanthaltung des Sauerstoffpartialdrucks wurde eine vereinfachte Geschwindigkeitsgleichung für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Butadien erhalten:

$$-r_B = k' \frac{K_B \; p_B}{1 + K_B \; p_B} \quad .$$

Für drei Katalysatoren mit unterschiedlichem P/V-Verhältnis wurden Geschwindigkeits- und Adsorptionsgleichgewichtskon-

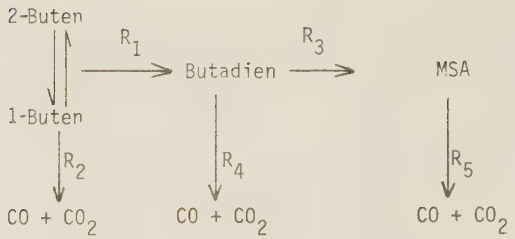
stanten angegeben:

| Katalysator P/V | Temp. ($^{o}$C) | k' x $10^{4}$ (mol/hr g) | E (kcal/mol) | K x $10^{-2}$ ($atm^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| 0/100 | 283 | 1.17 | 20 | 4.1 |
| | 294 | 1.63 | | 3.9 |
| | 305 | 2.3 | | 4.2 |
| 10/90 | 294 | 0.30 | 18 | 2.3 |
| | 305 | 0.43 | | 2.3 |
| 50/50 | 317 | 0.18 | 25 | 1.2 |
| | 330 | 0.29 | | 1.0 |

Diese Konstanten nehmen mit zunehmendem $P_2O_5$-Gehalt ab. Bemerkenswert ist, daß die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten keine signifikante Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur zeigen.

Ende 1979 erschien von Brkic und Trifiro [25] eine ausführliche Untersuchung zur Oxidation von n-Buten-(1) zu MSA bei 300-370$^{o}$C an Katalysatoren, die neben $V_2O_5/P_2O_5$ noch unterschiedliche Anteile $Bi_2O_3/MoO_3$ enthielten. Als Laborreaktor wurde neben einem Mikroreaktor auch ein Pulsreaktor eingesetzt, in dem Messungen zum Reaktionsmechanismus durchgeführt wurden. So konnte bei Aufgabe eines Pulses Buten ohne gasförmigen Sauerstoff Butadien erhalten werden, was auf reaktiven Gittersauerstoff des Katalysators schließen läßt. MSA wurde jedoch nur in Anwesenheit von gasförmigem Sauerstoff gebildet, woraus gefolgert wurde, daß für die Oxidation von Butadien zu MSA andere Typen von aktiven Zentren vorhanden sein müssen.

Bei der Aufstellung eines kinetischen Modells wurde ausgehend vom folgenden Reaktionsschema




für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten ein Redox-Modell nach Mars und van Krevelen [32] angenommen, in dem die Konstante für die Reoxidation des Katalysators bei allen Reaktionstemperaturen sehr groß war,wie experimentell durch Variation des Sauerstoffpartialdrucks nachgewiesen wurde. So ließen sich die Reaktionswege 1 und 2 jeweils mit einer Reaktion pseudo-erster Ordnung bezüglich des Butenpartialdrucks beschreiben

$$R_1 = k_1 \cdot p_B$$

$$R_2 = k_2 \cdot p_B$$

Für die Bildungsgeschwindigkeit von MSA sowie $CO + CO_2$ aus Butadien wurden folgende Langmuir-Hinshelwood-Ansätze angenommen, wobei im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt adsorbiertes Butadien mit adsorbiertem Sauerstoff reagiert:

$$R_3 = \frac{k_3 K_{BD} K_{O_2} p_{BD} p_{O_2}}{1 + K_{BD} p_{BD} + K_{O_2} p_{O_2}}$$

$$R_4 = \frac{k_4 K_{BD} K_{O_2} p_{BD} p_{O_2}}{1 + K_{BD} p_{BD} + K_{O_2} p_{O_2}}$$

Für die Verbrauchsgeschwindigkeit von MSA zu den Endoxidationsprodukten wurde ein Potenzansatz gewählt

$$R_5 = k_5 \; p_{MSA}^{a} \; .$$

An den verschiedenen Katalysatoren wurden bei 350°C mit Hilfe eines Rechenprogramms von Buzzi-Ferraris [35] kinetische Konstanten auf zwei getrennten Wegen bestimmt, und zwar wurden erstens die beim Einsatz von Butadien ermittelten Konstanten in die Oxidation von Buten eingesetzt und zweitens wurden alle Konstanten simultan berechnet. Die gute Übereinstimmung zwischen den auf verschiedenen Wegen berechneten Konstanten schloß einen inhibierenden Effekt seitens des Butens aus.

Zusammenfassende Darstellung des Kenntnisstandes und eigene Problemstellung

Die bisherigen Untersuchungen zur Kinetik der Oxidation von Buten und Butadien zu MSA an $V_2O_5/P_2O_5$ - Katalysatoren zeigen, daß bei relativ niedrigen Oxidationstemperaturen (etwa 300 bis 350°C) Adsorptionsmodelle vom Typ Langmuir, Langmuir-Hinshelwood bzw. Hougen-Watson den Reaktionsverlauf beschreiben können, während mit zunehmenden Reaktionstemperaturen (350 bis 400°C) besonders bei hohen Buteneingangskonzentrationen ( > 1 Vol%) die Reoxidation des Katalysators mit Luftsauerstoff in Form eines Redox-Modells berücksichtigt werden muß [22]. Bei sehr hohen Temperaturen (460 bis 470°C) ist die Reoxidation des Katalysators so schnell, daß die Reaktion unabhängig von der Sauerstoffkonzentration nach pseudo-erster Ordnung bezüglich der Butenkonzentration beschrieben werden kann [12,31]. Lediglich Brkic und Trifiro [25] nehmen an,daß schon bei niedrigen Reaktionstemperaturen die Konstante für die Reoxidation des Katalysators im Vergleich zur Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von Buten sehr groß ist.
Des weiteren bestehen Unklarheiten darüber, in welchem Ausmaß und bei welchen Reaktionstemperaturen das gewünschte Produkt MSA zu CO und $CO_2$ weiteroxidiert wird.

In der vorliegenden Arbeit soll eine Modelldiskriminierung durchgeführt werden, um zwischen verschiedenen kinetischen

Umsätzen (Adsorptions- bzw. Redoxmodellen) unterscheiden zu können. Das für die kinetische Auswertung der Meßergebnisse zugrundegelegte Reaktionsschema soll neben den Nebenprodukten CO und $CO_2$ noch weitere Reaktionsprodukte enthalten, um deren Einfluß auf den Reaktionsverlauf der Oxidation zu untersuchen. Zum einen soll dieses Schema auch Nebenprodukte der Oxidation von Buten (Monocarbonsäuren, Aldehyde, Ketone) und zum anderen auch Zwischenprodukte enthalten, die bei der Oxidation von Buten zu MSA gebildet werden (Butadien, Furan).

Da bei der kinetischen Beschreibung eines umfassenden Reaktionsnetzwerkes zahlreiche kinetische Parameter simultan bestimmt werden müssen, erschien es wenig erfolgversprechend, alle Parameter ausgehend von Buten zu ermitteln. Deshalb sollte neben Buten auch Butadien, das ein wichtiges Zwischenprodukt darstellt, sowie Kohlenmonoxid und MSA eingesetzt werden. Der Einsatz von Kohlenmonoxid und MSA diente zur Untersuchung, ob diese Produkte auf der Katalysatoroberfläche weiteroxidiert und infolgedessen deren Reaktionswege im Reaktionsnetzwerk berücksichtigt werden müssen.

## 3. Meßmethoden und Auswertverfahren

### 3.1 Laborreaktor

Zur Untersuchung der Reaktionskinetik von heterogen katalytisch ablaufender Reaktionen werden im Labor im allgemeinen Differential- und Integralreaktoren eingesetzt. Der Differentialreaktor bietet dadurch, daß er bei sehr geringen Umsätzen betrieben werden kann, infolge seiner Gradientenfreiheit große Vorteile bei der Auswertung. Die geringen Umsätze allerdings führen zu hohen Anforderungen an die Analytik. Der Integralreaktor kann dagegen bei höheren Umsätzen betrieben werden, wobei er dann aber nicht mehr frei von Konzentrati-

ons- und bei exothermen Reaktionen auch Temperaturgradienten ist.

Die Vorteile beider Reaktortypen werden in gradientenfreien Kreislaufreaktoren verwirklicht,die auch bei höheren Umsätzen gradientenfrei sind. In einem solchen Reaktor können die Reaktionsgeschwindigkeiten und die dazugehörigen Partialdrucke direkt gemessen werden.

Hohe Strömungsgeschwindigkeiten durch die Katalysatorschüttung gewährleisten, daß die bei einem Durchgang freiwerdende Wärmemenge bei der sehr stark exothermen Oxidationsreaktion gering ist, so daß ein isothermes Reaktorverhalten realisiert ist. Ebenso lassen sich durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten die äußeren Stofftransporteinflüsse auf ein Minimum reduzieren. Insgesamt kann der Reaktor als ideal durchmischter Rührkessel in Bezug auf die Gasphase angesehen werden. Die Bildungs- bzw. Verbrauchsgeschwindigkeiten der einzelnen an der Reaktion beteiligten Spezies lassen sich über eine Bilanz der ein- und austretenden Molenströme bezogen auf die eingesetzte Katalysatormasse berechnen

$$\frac{\dot{n}_i^o - \dot{n}_i^e}{m_{Kat}} = -r_i \,.$$

Der Nachteil dieser Reaktoren besteht zum einen darin, daß infolge der recht großen Verweilzeiten des Reaktionsgases im Reaktor durch die Reaktorwand katalysierte Reaktionen ablaufen können, zum anderen darin, daß auch homogen im Leerraumvolumen, das im Vergleich zu den oben genannten Reaktoren um ein Vielfaches größer ist, ablaufende Reaktionen unter Umständen nicht zu vermeiden sind. Eine ausführliche Übersicht hierzu wird von Adler et al. [36] angegeben.

## 3.2 Auswertverfahren

Die Auswertung der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten mit den dazugehörigen Partialdrucken der einzelnen Spezies erfolgte bei linearen kinetischen Ansätzen mit Hilfe der linearen Regression und bei hyperbolischen Reaktionsmodellen mit der nichtlinearen Regression.

### 3.2.1 Lineare Regression

Um den funktionellen Zusammenhang zwischen Einfluß- und Zielgröße linear voneinander abhängiger Variablen, wie z.B.

$$Y = \beta_o + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \ldots\ldots \beta_i x_i \qquad (3\text{-}1)$$

quantitativ zu beschreiben, bedient man sich im allgemeinen der linearen Regression. Sie geht vom Gauß'schen 'Prinzip der kleinsten Quadrate' aus, d.h. daß die Gerade so durch die gemessenen Punkte gelegt wird, daß die Summe der vertikalen Abweichungsquadrate von der Ausgleichsgeraden minimal wird.

$$a = \sum_{i=1}^{n} (Y_i - \hat{Y}_i)^2$$

mit: $Y_i$ = gemessener Wert

$\hat{Y}_i$ = nach (3-1) berechneter Wert.

Die Werte für die Konstanten $\beta_o, \beta_1, \ldots\ldots \beta_i$ ergeben sich durch Differentiation

$$\frac{\partial a}{\partial \beta_o} = 0 \quad , \quad \frac{\partial a}{\partial \beta_1} = 0 \quad , \quad \ldots\ldots \quad \frac{\partial a}{\partial \beta_i} = 0 \quad .$$

Sie werden im allgemeinen Regressionskoeffizienten genannt. Mit einem t-Test kann ein Vertrauensbereich (üblicherweise 95%) für den Regressionskoeffizienten bestimmt werden [37].

### 3.2.2 Nichtlineare Regression

Ist der Zusammenhang von Einfluß- und Zielgröße nicht mehr linear, wie beispielsweise

$$y = \frac{\beta_1 x_1}{1 + \beta_2 x_2} \quad ,$$

so ist eine analytische Lösung nicht mehr möglich. Man bedient sich daher in diesen Fällen numerischer Rechenmethoden, die auf iterativem Weg Schätzwerte für die jeweiligen Koeffizienten ermitteln. Hier besteht die Möglichkeit, entweder ableitungsfreie oder mit Ableitungen arbeitende Suchverfahren zu wählen.

In dieser Arbeit wurde ein mit Ableitungen arbeitendes Parameterschätzverfahren nach Bard [38] benutzt, wobei die Gauß-Newton-Methode mit Modifizierungen von Greenstadt, Eisenpress, Bard und Caroll verwendet wurde. Als Zielfunktion wird ebenso wie bei der linearen Regression die Summe der Abweichungsquadrate in Abhängigkeit von den kinetischen Parametern verwendet.

Die Abbildung 3 zeigt den Aufbau des Programms. Das Hauptprogramm ruft das Unterprogramm NLMAX 1 auf, welches wiederum zahlreiche weitere Unterprogramme aufruft. Die Aufgaben der einzelnen Unterprogramme sind im folgenden kurz erläutert.

| | |
|---|---|
| HPPS | Hauptprogramm, ruft NLMAX 1 auf |
| NLMAX 1 | Sucht das Optimum der Zielfunktion und ruft die Unterprogramme ACCUM 1, EIG, OUT 1 und BOUND 1 auf |
| ACCUM 1 | Berechnet den Wert der Zielfunktion und dessen erster Ableitung, ruft das Unterprogramm DLSQ auf |
| EIG | Führt Matrixskalierungen, Eigenwertberechnungen und Normierung von Vektoren durch |
| OUT 1 | Berechnet,nachdem die Lösung gefunden wurde, die statistischen Angaben und sorgt für den Endausdruck, ruft das Unterprogramm EIG auf |
| BOUND 1 | Berechnet die Randbedingungen für die Parameter |
| DLSQ | Berechnet die jeweilige Modellgleichung und ihre Ableitungen nach den einzelnen Konstanten. Dieses Programm muß vom Benutzer geschrieben werden. |

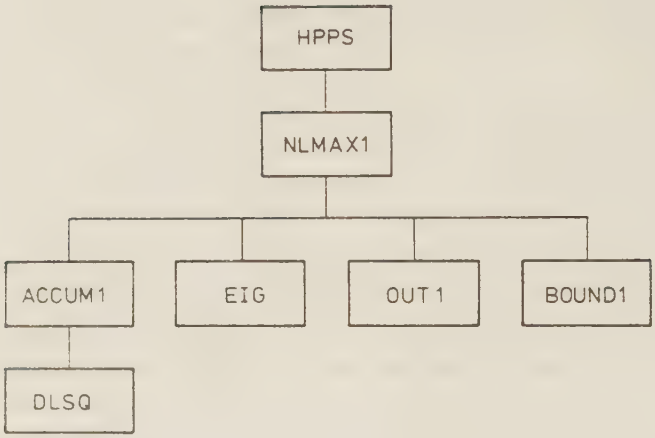



Abb. 3
Aufbau des verwendeten Rechenprogramms für die Parameterschätzung

## 4. Versuchsanlage und experimentelle Durchführung

### 4.1 Versuchsanlage und verwendete Materialien

Die für die Oxidation von Buten und Butadien konzipierte Versuchsapparatur mit einem kontinuierlich betriebenen Kreislaufreaktor wurde bei druckloser Fahrweise für Temperaturen bis 500°C ausgelegt. Ein Fließschema der gesamten Apparatur zeigt die Abbildung 4. Im Anhang 12.3 sind die einzelnen verwendeten Geräte in einer Spezifikationsliste aufgeführt.

Die Versuchsanlage bestand im wesentlichen aus:

- Gasversorgung
- Reaktionssystem
- Produktabscheidung
- Analytik.

Für die Reaktion benötigtes n-Buten-(1) bzw. Butadien wurde einer Stahlflasche über Reduzierventile und einem Magnetventil, das zur schnellen Abschaltung des Butenstroms im Falle eines Störfalls diente, entnommen, während die Luft aus dem Druckluftversorgungsnetz des Labors eingesetzt wurde. Eine Aufstellung der eingesetzten Gase und deren Reinheit befindet sich im Anhang 12.4.

Um die Druckluft von Kohlenwasserstoffresten sowie sonstigen Verunreinigungen zu befreien, wurde sie durch zwei mit Aktivkohle gefüllte Filter geleitet. Trotz dieser Maßnahme ließ sich die Luft nicht restlos von in der Atmosphäre vorhandenen Kohlendioxid befreien; dieser Anteil wurde jedoch von dem bei der Reaktion entstandenem Kohlendioxid abgezogen. Nach Passieren eines Membranventils, das der Vorregulierung des Luftstroms diente und mit einem Manometer versehen war, wurde der Luftstrom mit einem Rotameter gemessen und mit einem Grob- sowie einem Feinregulierventil auf den gewünschten Durchsatz einreguliert.

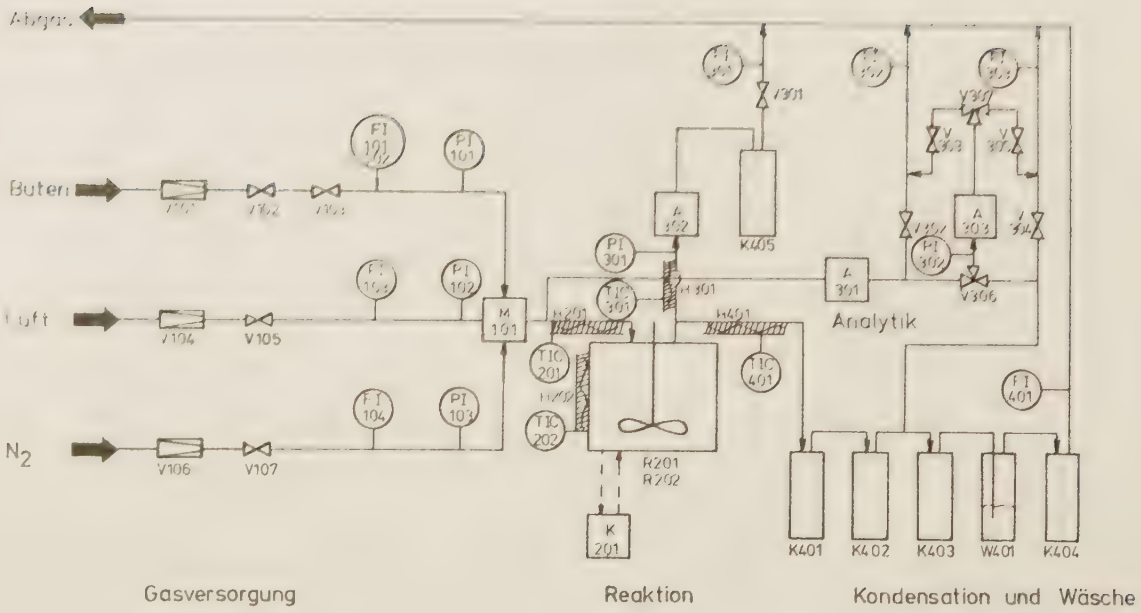



Abb. 4
Fließschema der Meßapparatur

Um den Sauerstoffpartialdruck zu erniedrigen, bestand zusätzlich noch die Möglichkeit, in einer Stahlflasche befindlichen Stickstoff, dessen Volumenstrom ebenfalls mit einem Rotameter gemessen und mit zwei Ventilen einreguliert wurde, dem Eingangsgas zuzumischen.
Kleine Durchsätze an Buten und Butadien wurden mit einem Kapillarströmungsmesser gemessen und mit einem Grob- bzw. Feinregulierventil eingeregelt; bei größeren Durchsätzen erfolgte die Volumenstrommessung mit einem Rotameter. Der Druck in den Zuleitungen wurde über Manometer gemessen, die direkt hinter den Strömungsmessern angeordnet waren.

Nach der Volumenstromregelung wurde der Luft-, Buten- und der - ggf. eingestellte - Stickstoffstrom vereinigt und zwecks besserer Durchmischung durch eine dreiteilige Mischkammer, die mit Glasperlen gefüllt war, über eine Vorheizung, in der das Gas auf 250-300°C aufgeheizt wurde, in den Reaktor geleitet.
Daneben wurde ein Teilstrom des Eingangsgases abgezweigt, um dessen Zusammensetzung gaschromatographisch sowie kontinuierlich mit einem URAS zu bestimmen. Das bei der Oxidation anfallende Produktgas wurde in zwei Fraktionen aufgeteilt. Die eine Fraktion (Hauptgasstrom) durchlief zwei mit Eis gefüllte Kühlfallen, in denen die höhersiedenden Produkte auskondensiert wurden. Die verbleibenden gasförmigen Produkte (Butene, Butadien, CO und $CO_2$) wurden gaschromatographisch mit einem WLD analysiert. Die zweite Fraktion wurde nur bis auf 150°C abgekühlt und über eine beheizte Leitung unmittelbar einem beheizbaren Gasprobeneinlaßteil eines Gaschromatographen mit FID zugeführt, auf dem die übrigen Produkte (insbesondere MSA) analysiert wurden.
Das Abgas wurde noch mit Wasser gewaschen, um letzte Reste MSA abzufangen und einer Nachkondensation, in der das Waschwasser kondensiert wurde, unterzogen. Vor der Einspeisung in die Abgasleitung wurde die Abgasmenge dann über ein Rotameter gemessen.

Die den Gaschromatographen zufließenden Gasströme wurden über Rotameter gemessen und der Druck in den Probeschleifen über Manometer erfaßt. Um eine kontinuierliche Analyse des Ein- und Ausgangsgases zu ermöglichen, wurde die in Abbildung 4 gezeigte Anordnung verwendet. Damit konnte wechselweise die gaschromatographische Analyse des Ein- bzw. Ausgangsgases erfolgen.

## 4.2 Kreislaufreaktor

Für die Voruntersuchungen wurde ein kommerziell erhältlicher Kreislaufreaktor mit innerem Kreislauf nach Berty [39] eingesetzt. Dieser Reaktor,der mit V4A-Stahl als Reaktorwerkstoff bis ca. 550°C und bis ca. 250 bar ausgelegt ist, ist in Abbildung 5 dargestellt.

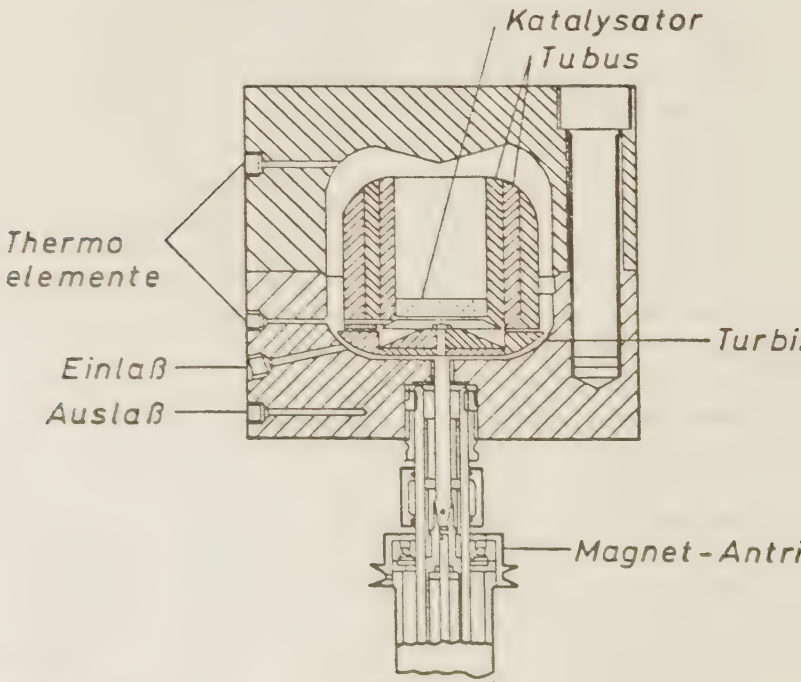



Abb. 5
Kreislaufreaktor nach Berty

Der Katalysator ist in einem Tubus oberhalb der für die Gasumwälzung vorhandenen Turbine angeordnet. Verschieden große Katalysatoreinsätze ermöglichen den Einsatz unterschiedlich großer Katalysatorchargen sowie eine Variation des Leerraumvolumens. Die Turbine wird durch eine Magnetkupplung, die für eine optimale Abdichtung des Reaktors sorgt, angetrieben. Deren Antriebswelle ist über eine Riemenscheibe mit einem Elektromotor verbunden.
Um eine Entmagnetisierung der Permanentmagnete und eine Überhitzung der Lager durch zu hohe Temperaturen zu vermeiden, wird dieser Teil des Reaktors mit Wasser gekühlt.

Der Reaktor wird mit einer Heizhaube, die drei parallele Heizkreise enthält, beheizt. Die Reaktionstemperatur wird mit einem Thermoelement, das sich in der Heizhaube befindet, geregelt und ober- sowie unterhalb der Katalysatorschüttung gemessen.

Da Voruntersuchungen, auf die in einem späteren Kapitel noch genauer eingegangen wird, gezeigt hatten, daß der Reaktorwerkstoff V4A-Stahl insbesondere die Weiteroxidation von MSA, aber auch die Weiteroxidation von Crotonaldehyd und Furan zu den Endoxidationsprodukten durch Ausbildung von Oberflächenoxiden katalysierte, mußte ein anderer Reaktorwerkstoff gefunden werden.

Eigene Messungen sowie Literaturergebnisse [36] ließen erwarten, daß DURAN-Glas geeignet war. Deshalb wurde ebenfalls ein Reaktor mit innerem Kreislauf, dessen Konstruktion dem ursprünglich eingesetzten Metallreaktor ähnelte, konstruiert. Dieser Reaktor wurde bei einem etwas oberhalb des Atmosphärendrucks liegenden Betriebsdruck (0,02 bar Überdruck) bis zu einer maximalen Betriebstemperatur von ca. 450$^{o}$C ausgelegt. Konstruktive Details sind der Abbildung 6 zu entnehmen.

Das Eingangsgas, das unterhalb der Turbine in den Reaktor ein-

tritt, wird in einer Vorheizzone von etwa 350°C auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt. Die Umwälzung des Gases erfolgt über eine Turbine, die direkt über eine Teflonkupplung von einem Synchronmotor, der eine konstante Drehzahl gewährleistet, angetrieben wird. Die Reaktorwelle ist ebenso gelagert, wie es von der Lagerung eines KPG-Rührers her hinreichend bekannt ist. Als Schmiermittel wurde ein spezielles mittelviskoses Exsikkatorfett gewählt, das bei entsprechender Flüssigkeitskühlung (ca. 13°C) Drehzahlen bis zu 3000 rpm ermöglichte. Die Abdichtung des Reaktors erfolgte mit plangeschliffenen Glasscheiben, die bei einem Überdruck von 0,02 bar lediglich einen Leckverlust von weniger als 2% des eingesetzten Gases zuließen.

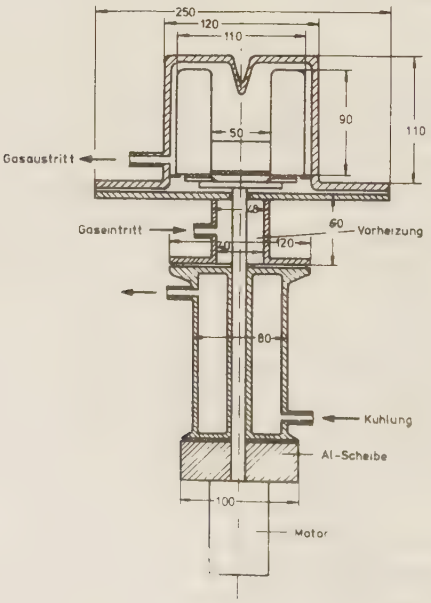



Abb. 6
Kreislaufreaktor aus Glas

Unterhalb und oberhalb der Katalysatorschüttung wurde die Temperatur mit Ni-Cr-Ni-Thermoelementen gemessen. Die Beheizung des Reaktors erfolgte mit einem Heizleiter, der zur besseren Wärmeverteilung auf ein Kupferblech gewickelt wurde. Die Regelung der Reaktorheizung erfolgte mit einem PI-Regler.

## 4.3 Analytik

Bei der Umsetzung von n-Buten-(1) an $V_2O_5/P_2O_5$ - Katalysatoren fallen neben Maleinsäureanhydrid und den sich bildenden verschiedenen Butenisomeren sowie dem durch oxidative Dehydrierung entstehenden Butadien eine größere Zahl von Oxidationsprodukten an. Im wesentlichen sind dies: Furan, Crotonaldehyd, Essigsäure, Propionsäure, Acrylsäure, Methacrolein, Methylethylketon , Butandion, i-Butyraldehyd sowie CO und $CO_2$. Die Analyse dieser zahlreichen Reaktionsprodukte erfolgte bislang meist in der Weise, daß vor der gaschromatographischen Analyse der gasförmigen Bestandteile die höhersiedenden Produkte kondensiert und ergänzend mit Lösungsmitteln aus dem Reaktionsgas ausgewaschen wurden. Diese Vorgehensweise wurde hauptsächlich wegen des hohen Siede- und Schmelzpunktes des MSA angewandt, wodurch Schwierigkeiten bei der Dosierung des Reaktionsgemisches in der Gaschromatographie auftreten. Nachteilig bei der Abscheidung durch Kondensation und Absorption ist jedoch, daß Wasser als Oxidationsprodukt gleichfalls abgetrennt wird und dadurch zumindest ein Teil des MSA zu Maleinsäure hydratisiert wird. Die entstehende Maleinsäure (MS) entzieht sich damit jedoch unter den üblichen Bedingungen einer anschließenden unmittelbaren gaschromatographischen Analyse. Die Bestimmung von MSA erfolgt daher nach vollständiger Hydratisation zu MS meist maßanalytisch durch Titration, während die übrigen oben genannten Produkte gaschromatographisch quantitativ ermittelt werden.Es ist jedoch bekannt, daß MSA auf verschiedenen Säulen gaschromatographisch direkt erfaßt werden kann, deren stationäre Phase aus Phthalsäureester [40,41] , Silicon-

öl [41] , Cyanosiliconöl [42] sowie Porapak Q [43,44] bestehen. Für die gaschromatographische Bestimmung von MSA sind daneben auch Säulen verwendbar, deren stationäre Phasen Polyester [45] sowie Di-2-ethyl-hexyl-sebacinat+Sebacinsäure [46] enthalten.

Daher ist ein Verfahren entwickelt worden, das es erlaubt, die bei der Gasphasenoxidation des Butens und Butadiens anfallenden Produkte unmittelbar einer quantitativen gaschromatographischen Analyse zuzuführen ("direkte Methode"), ohne daß Kondensat oder Absorptionsmittel auf diese Produkte hin analysiert werden müssen ("indirekte Methode").

Die gaschromatographische Bestimmung von CO erfolgte in konventioneller Weise auf einer Molsiebsäule, während die Butenisomeren, Butadien und $CO_2$ auf einer Dimethylsulfolan (DMS) - Säule analysiert wurden. Die Tabelle 1 führt die Betriebsbedingungen sowie die erhaltenen Retentionszeiten auf.

Die übrigen Reaktionsprodukte (insbesondere MSA) gelangten durch eine beheizte Leitung über ein beheizbares Gasprobeneinlaßteil in den Gaschromatographen (Temperatur der Gasleitung und des Gasprobeneinlaßteils: 150°C), in dem sie mit einem FID auf einer Di-2-ethyl-hexyl-sebacinat+Sebacinsäure (DES) - Säule getrennt werden konnten. Daneben entsteht auch noch Reaktionswasser, das bei Verwendung eines FID natürlich nicht erhalten werden konnte. Gleichgewichtsberechnungen der Hydratisierung von MSA haben ergeben, daß auch bei Vorliegen von gasförmigem Wasser unter den gegebenen Bedingungen praktisch keine Maleinsäure gebildet wird.

Die Analysenbedingungen zusammen mit den Retentionszeiten der verschiedenen Komponenten enthält Tabelle 1. Ein typisches Chromatogramm für die Sauerstoff enthaltenden Derivate des Butens zeigt die Abbildung 7.

Tabelle 1
Analysenbedingungen

| Nr. | Trennsäule | Analysenbedingung | Detektor | Substanz | Ret-Zeit (s) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Molekularsieb 13X<br>Meshbereich: 100/120<br>Länge: 1 m<br>$\emptyset_i$ : 3 mm | 25 ml He/min<br>Raumtemperatur<br>isotherm<br>2 ml Probeschl. | WLD | CO | 190 |
| 2 | Dimethylsulfolan auf Chromosorb<br>Meshbereich: 30/60<br>Länge: 5 m<br>$\emptyset_i$ : 3 mm | 25 ml He/min<br>Raumtemperatur<br>isotherm<br>2 ml Probeschl. | WLD | $CO_2$<br>n-Buten-1<br>trans-Buten-2<br>cis-Buten-2<br>Butadien | 150<br>300<br>360<br>402<br>540 |
| 3 | Di-2-ethylhexyl-sebacinat+Sebacinsäure auf Chromosorb W-AW (= DES)<br>Länge: 2 m<br>$\emptyset_i$ : 2 mm | 25 ml $N_2$/min<br>120°C isotherm<br>Det.: 200°C<br>Inj: 200°C<br>$T_{Einlaßteil}$: 150°C<br>1 ml Probeschl. | FID | $C_4$-KW<br>Furan<br>i-Butyraldehyd<br>Methacrolein<br>Butanon<br>Crotonaldehyd<br>Essigsäure<br>Propionsäure<br>Acrylsäure<br>MSA | 44<br>69<br>90<br>97<br>109<br>172<br>251<br>480<br>618<br>1050 |

Für eine quantitative Auswertung der Chromatogramme wurden die erforderlichen Korrekturfaktoren für die unter Raum- bzw. auch erhöhter Temperatur flüssigen Produkte in der Weise ermittelt, daß ein Trägergasstrom mit Reinstsubstanz mittels eines Gassättigers mit aufgesetztem Rückflußkühler beladen und in den Gaschromatographen zur Eichung eingeführt wurde. Die jeweils im Gasstrom vorliegenden Konzentrationen wurden unter Verwendung von Dampfdruckkurven, die der Literatur entnommen werden konnten, bestimmt.

Neben MSA wurden für die Zwischenprodukte Crotonaldehyd und

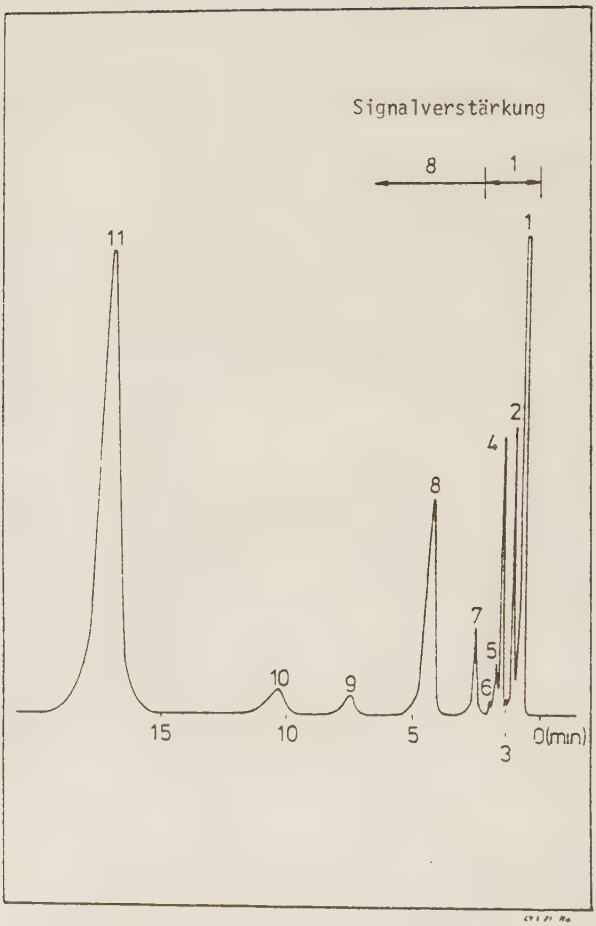



Abb. 7

Chromatogramm der Oxidationsprodukte auf einer DES-Säule für eine ausgewählte Betriebsbedingung. (Konzentration von n-Buten-(1) am Reaktoreintritt: 1.5 mol%; Ausbeuten in Klammern als Gewichts %)

(1) $C_4$-Kohlenwasserstoffe (65.8),
(2) Furan (3.1),
(3) i-Butyraldehyd (0.1),
(4) Methacrolein (4.1),
(5) Methylethylketon (0.9),
(6) Butandion (0.3),
(7) Crotonaldehyd (0.5),
(8) Essigsäure (2.5),
(9) Propionsäure (0.1),
(10) Acrylsäure (0.3),
(11) Maleinsäureanhydrid (13.1)

Furan sowie die Monocarbonsäuren Essigsäure, Propionsäure und Acrylsäure Eichkurven erstellt (siehe Anhang 12.2), in denen die erhaltenen Peakflächen (in Integratoreinheiten (IE)) in Abhängigkeit von der jeweiligen Konzentration aufgetragen sind. Der Korrekturfaktor von Methacrolein konnte nicht ermittelt werden, da eine Dampfdruckkurve von Methacrolein in der einschlägigen Literatur nicht angegeben wurde, während Korrekturfaktoren von Methylethylketon, Butandion und i-Butyraldehyd nicht experimentell ermittelt wurden, da ihre Konzentrationen unter Versuchsbedingungen unterhalb der quantitativen Nachweisgrenze vorlagen.Die Tabelle 2 zeigt diese Korrekturfaktoren. Bezieht man die so erhaltenen Korrekturfaktoren auf einen Standardkorrekturfaktor, wie im vorliegenden Fall auf Propionsäure, so erhält man relative Korrekturfaktoren, die unabhängig von den Betriebsbedingungen sind und sich deshalb mit Korrekturfaktoren vergleichen lassen, die auf andere Weise erhalten wurden.Aus der Tabelle 3 geht hervor, daß insbesondere für MSA der berechnete Korrekturfaktor recht gut mit dem nach [47] berechneten Wert übereinstimmt. Hingegen ergeben sich für Essigsäure, besonders aber für Acrylsäure, Crotonaldehyd und Furan größere Abweichungen, wobei letztere möglicherweise durch Polymerisation bedingt sein dürften.

Es sei erwähnt, daß eine Überprüfung des gaschromatographisch ermittelten MSA-Anteils im Produktgas im Rahmen der Meßgenauigkeit ebenfalls mit dem Wert übereinstimmte, der sich ergab, wenn MSA in Wasser abgeschieden und nach Hydratisation potentiometrisch titiert wurde, wie die Tabelle 4 für sechs ausgewählte Versuche zeigt.

Nach etwa 100 Analysen des Produktgases wurden die ermittelten Korrekturfaktoren überprüft, um festzustellen, inwieweit sich die Säule in ihren Trenneigenschaften verändert hat. Die gemessenen Abweichungen lagen innerhalb der angegebenen Standardabweichungen der Korrekturfaktoren.

Tabelle 2
Korrekturfaktoren der Oxidationsprodukte auf der DES-Säule

Trennsäule: Di-2-ethyl-hexyl-sebacinat+Sebacinsäure
auf Chromosorb W-AW (=DES), Meshbereich: 80/100
Länge: 2 m Ø : 2 mm

Analysenbedingung: 25 ml $N_2$/min Ofen: 120°C isotherm
Det.: 200°C
Inj.: 200°C

Detektor: FID
Temperatur des Gasprobeneinlaßteils: 150°C
Volumen der Probeschleife: 1 ml
Druck in der Probeschleife: 1,024 bar

Integrationsparameter: 8 PW
15 SS
5 BL
60 TP
1000 T2

| Substanz | Korrekturfaktor $k_f=1/x_i$ $x_i$ | Retentionszeit sec |
|---|---|---|
| $C_4$-KW | 1729 | 44 |
| Furan | 1120 | 69-70 |
| i-Butyraldehyd | 1132* | 90 |
| Methacrolein | 1030+ | 97 |
| Methylethylketon | 1132* | 109 |
| Butandion | 1132* | 127 |
| Crotonaldehyd | 1030 | 172-3 |
| Essigsäure | 755 | 251-2 |
| Propionsäure | 1132 | 480-1 |
| Acrylsäure | 901 | 618-9 |
| MSA | 899 | 1050 |

* angenommen

\+ Methacrolein wie Crotonaldehyd, da von Methacrolein keine Dampfdruckkurve existiert

Tabelle 3
Korrekturfaktoren der Monocarbonsäuren sowie MSA bezogen auf Propionsäure (Trennsäule und Analysenbedingung siehe Tab. 1)

| Reaktionsprodukt | Korrekturfaktor | | |
|---|---|---|---|
| | direkt | indirekt | gerechnet nach [47] |
| Essigsäure | 1,50±0,03 | 1,75±0,05 | 1,62 |
| Propionsäure | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Acrylsäure | 1,26±0,03 | 1,40±0,05 | 0,97 |
| MSA | 1,26±0,02 | 1,30±0,10 | 1,32 |

Tabelle 4
Vergleich der Konzentrationsbestimmung von MSA mit der Titration und mit der Gaschromatographie

| Vers.-Nr. | Ausbeute an MSA (Mol%) | |
|---|---|---|
| | Titration | GC |
| a | 5,4 | 4,2 |
| b | 9,2 | 11,2 |
| c | 20,5 | 20,7 |
| d | 23,7 | 21,4 |
| e | 11,3 | 10,3 |
| f | 1,3 | 0,5 |

## 4.4 Fehlerbetrachtung

Der Gesamtfehler in den gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit-Partialdruck-Kurven setzt sich hauptsächlich wie folgt zusammen:

- Fehler bei den eingestellten Gasströmen
- Analysenfehler
- Fehler bei der Temperaturmessung.

### Fehler bei den eingestellten Gasströmen

Die gewünschten Volumenströme von Luft und Stickstoff konnten mit Rotameter auf ±4% genau eingestellt werden. Der Buten- bzw. Butadien-Strom konnte je nach Konzentration zwischen 4 und 6% exakt dosiert werden.

### Analysenfehler

Die Bestimmung der Eingangskonzentration von Buten mit einem URAS wies ebenso wie die gaschromatographische Bestimmung einen Fehler von ca. 6% auf. Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergab sich für die Eingangskonzentration von Buten ein resultierender Gesamtfehler

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial a}\right)^2 \Delta a^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial b}\right)^2 \Delta b^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial c}\right)^2 \Delta c^2} \hat{=} 10.4\ \%$$

mit $\Delta f$ = resultierender Gesamtfehler
$\Delta a$ = Fehler Rotameter 6%
$\Delta b$ = Fehler URAS 6%
$\Delta c$ = Fehler WLD 6%

Die Produktkonzentrationen wurden dagegen nur noch gaschromatographisch ermittelt. Auf der DMS - Säule betrug der Fehler bei der Bestimmung der Butene, Butadien, CO und $CO_2$ etwa 6%, während auf der DES - Säule der durchschnittliche Fehler bei der Bestimmung von MSA 7%, bei Furan und den Monocarbonsäuren bis zu 10% und bei den Produkten, die nur in sehr geringer Konzentration vorlagen (Crotonaldehyd, Methylethylketon,

Butandion und i-Butyraldehyd) je nach Konzentration 10 bis 50%.

Fehler bei der Temperaturmessung

Die Temperaturen wurden mit Ni-Cr-Ni-Thermoelementen gemessen, deren Genauigkeit durch Eichung unter Verwendung des Schmelz- und Siedepunktes von Wasser mit $\pm$ ( 1 - 1,5 )$^{o}$C bestimmt wurde.

Zusammenfassung

Der Gesamtfehler der angegebenen Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten setzt sich hauptsächlich aus den Analysenfehlern zusammen und liegt im allgemeinen bei 5-10%.

In den folgenden Tabellen und Abbildungen sind die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten und Partialdrucke wesentlich genauer angegeben. Dies ist lediglich rechentechnisch bedingt und bedeutet nicht, daß die Meßwerte so genau erfaßt werden konnten.

## 5. Voruntersuchungen

Die Voruntersuchungen hatten zum Ziel festzustellen, ob der verwendete Kreislaufreaktor gradientenfrei betrieben werden konnte und ob mögliche Reaktionen an der Reaktorwand oder Homogenreaktionen ablaufen. Ferner sollte der Bereich der Betriebsvariablen festgelegt werden, in dem die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten frei von Transporteinflüssen waren. Weiterhin sollte untersucht werden, inwieweit die Aktivität des Katalysators über einen längeren Zeitraum hin konstant bleibt.

Untersuchungen zur katalysierten Isomerisierung von n-Buten-(1) in einem Bereich, in dem noch keine Oxidation zu MSA zu erwar-

ten war, sollten Auskunft darüber geben, ob die Isomerisierung von n-Buten-(1) bei der Oxidation berücksichtigt werden muß.

## 5.1 Physikalische Daten des Katalysators

Zur partiellen Oxidation von n-Buten-(1) und Butadien-(1,3) zu MSA wurde ein Katalysator auf der Basis $V_2O_5/P_2O_5$ verwendet.
Tabelle 5 zeigt die Zusammensetzung des Katalysators in Massen % *.

Tabelle 5
Zusammensetzung des Katalysators in Massen %

| | |
|---|---|
| $Al_2O_3$ | 78,0 |
| $SiO_2$ | 0,29 |
| $P_2O_5$ | 9,3 |
| $V_2O_5$ | 7,9 |
| $Fe_2O_3$ | 0,35 |
| CuO | 0,016 |
| ZnO | 0,011 |
| C | 2,7 |

* nach Angaben des Katalysatorherstellers

Außerdem enthält der Katalysator noch Mg, Mn, Ca in einer Größenordnung von 0,01 bis 0,001%.

Verschiedene physikalische Eigenschaften des Katalysators sind in Tabelle 6 enthalten.

Tabelle 6
Physikalische Eigenschaften des Katalysators

| | |
|---|---|
| Katalysatorform | Zylinder |
| Durchmesser | 5,5±0,07 mm |
| Länge | 5,5±0,17 mm |
| scheinbare Dichte | 2,69±0,03 g/cm$^3$ |
| tatsächliche Dichte* | 3,52 g/cm$^3$ |
| BET-Oberfläche | ca. 1 m$^2$/g |
| Porenvolumen zwischen 1,5 und 50 nm | |
| vor der Reaktion | 1,09·10$^{-3}$ cm$^3$/g |
| nach der Reaktion | 0,85·10$^{-3}$ cm$^3$/g |
| Oberfläche zwischen 1,5 und 50 nm | |
| vor der Reaktion | 0,66 m$^2$/g |
| nach der Reaktion | 0,52 m$^2$/g |
| mittlere Porenradien zwischen den Porenradien | |
| 0 - 7500 nm | ca. 178 nm |
| 1,5 - 50 nm | 3,3 nm |

* nach Angaben des Katalysatorherstellers

Die geometrischen Abmessungen des Katalysators wurden anhand von 25 Katalysatorpellets ermittelt, während für die Bestimmung der BET-Oberfläche, des Porenvolumens und des mittleren Porenradius jeweils eine Katalysatorcharge vor und nach der Reaktion verwendet wurde.
Die Porenradienverteilung zwischen 1,5 und 50 nm wurde mit einer Mikrowaage bestimmt [48].

Der mittlere Porenradius wurde nach der Beziehung

$$r_e = \frac{2\,V_g}{S_g}$$

bestimmt, wobei das Gesamtporenvolumen aus der scheinbaren und der tatsächlichen Dichte des Katalysators nach

$$V_g = \frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_w} \quad cm^3/g$$

berechnet wurde.

## 5.2 Verhalten des Reaktors

Voraussetzung für den Einsatz eines Kreislaufreaktors zur Ermittlung kinetischer Parameter ist, daß der Reaktor frei von Konzentrations- und Temperaturgradienten ist und somit als ideal durchmischter Rührkessel, in dem Reaktionsgeschwindigkeiten direkt aus den ein- und austretenden Molenströmen gemessen werden können, angesehen werden kann. Dazu kann das Kreislaufverhältnis bestimmt werden (es sollte nach Berty > 20 sein [39] ) und/oder es können Verweilzeitmessungen durchgeführt werden. Des weiteren ist zu prüfen, ob das Reaktormaterial in Bezug auf die ablaufenden Reaktionen katalytisch inert ist.

5.2.1 Verweilzeitmessungen

Verweilzeitmessungen wurden sowohl für den Berty-Reaktor aus V4A-Stahl als auch für den Kreislaufreaktor aus Glas durchgeführt. Die Messungen erfolgten nach der Tracer-Methode. Dazu wurde in einen Luftstrom ein Puls Helium unmittelbar vor dem Reaktoreingang aufgegeben und dessen Konzentration am Ausgang des Reaktors mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle gemessen. Die Verweilzeitverteilung wurde bei einer Reaktortemperatur von 320°C in Abhängigkeit von der Reaktordrehzahl und vom Durchsatz durch den Reaktor gemessen, wobei die Katalysatormasse bei allen Versuchen konstant war und 60,1 g betrug. Das Totvolumen vor bzw. nach dem Reaktor konnte auf ein Minimum reduziert werden und betrug nur 0,05% des Reaktorvolumens.

Die Messung durch die Wärmeleitungsfähigkeitszelle erfolgte im By-Pass, da die Zelle bei mehr als 50 Nl/h Durchsatz überlastet war. Die mittlere Verweilzeit in der Meßzelle wurde mit ca. 1 sec ermittelt.Dieser recht hohe Wert liegt sehr wahrscheinlich an der Pulsaufgabe durch das Einspritzen des Heliums. Die Abbildungen 8 bis 10 zeigen das Verweilzeitverhalten bei verschiedenen Durchsätzen und Reaktordrehzahlen, wobei $\ln E = \ln c/c_0$ gegen die mittlere Verweilzeit im Reaktor aufgetragen wurde. Die eingezeichneten Geraden entsprechen einem ideal durchmischten Rührkessel mit $E(\theta) = e^{-\theta}$. Den Auftragungen ist zu ersehen, daß bei einer Reaktordrehzahl von 1500 rpm und einem Durchsatz von 150 Nl/h der Berty-Reaktor in seinem Verweilzeitverhalten einem ideal durchmischten Rührkessel schon sehr nahekommt, während bei einer Drehzahl von 200 rpm größere Abweichungen vom idealen Verhalten zu beobachten sind.

Der Kreislaufreaktor aus Glas ist so konstruiert, daß das Reaktionsgas vor dem Eintritt in den Reaktor aufgeheizt wird. Die Aufheizzone wird nicht durchmischt und kann als Totvolumen angesehen werden. Deshalb ist für Verweilzeitmessungen nach der Puls-Methode in diesem Reaktor folgendes Modell mit

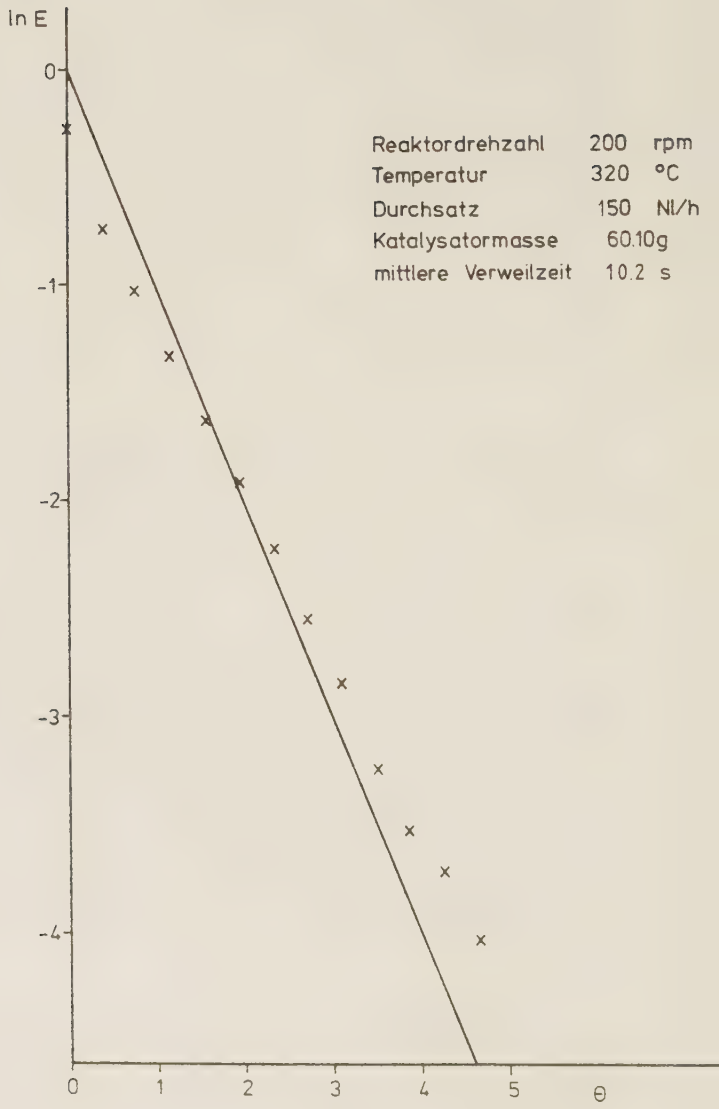



Abb. 8
Verweilzeitverhalten im Berty-Reaktor bei 200 rpm

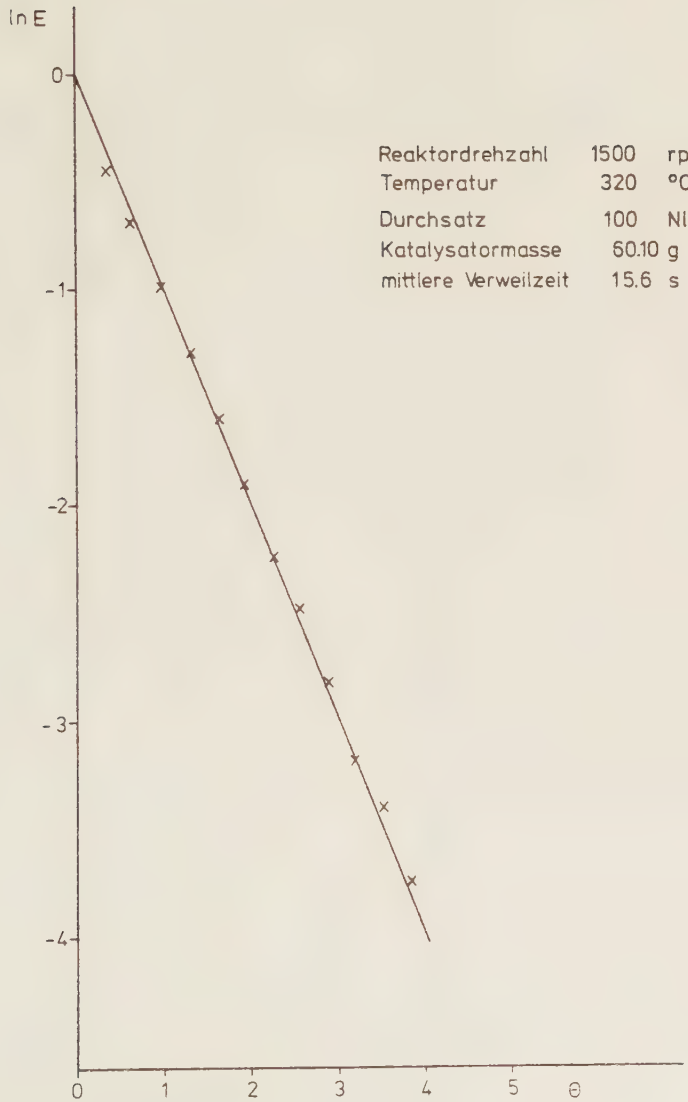



Abb. 9
Verweilzeitverhalten im Berty-Reaktor bei 1500 rpm
und einem Durchsatz von 100 Nl/h

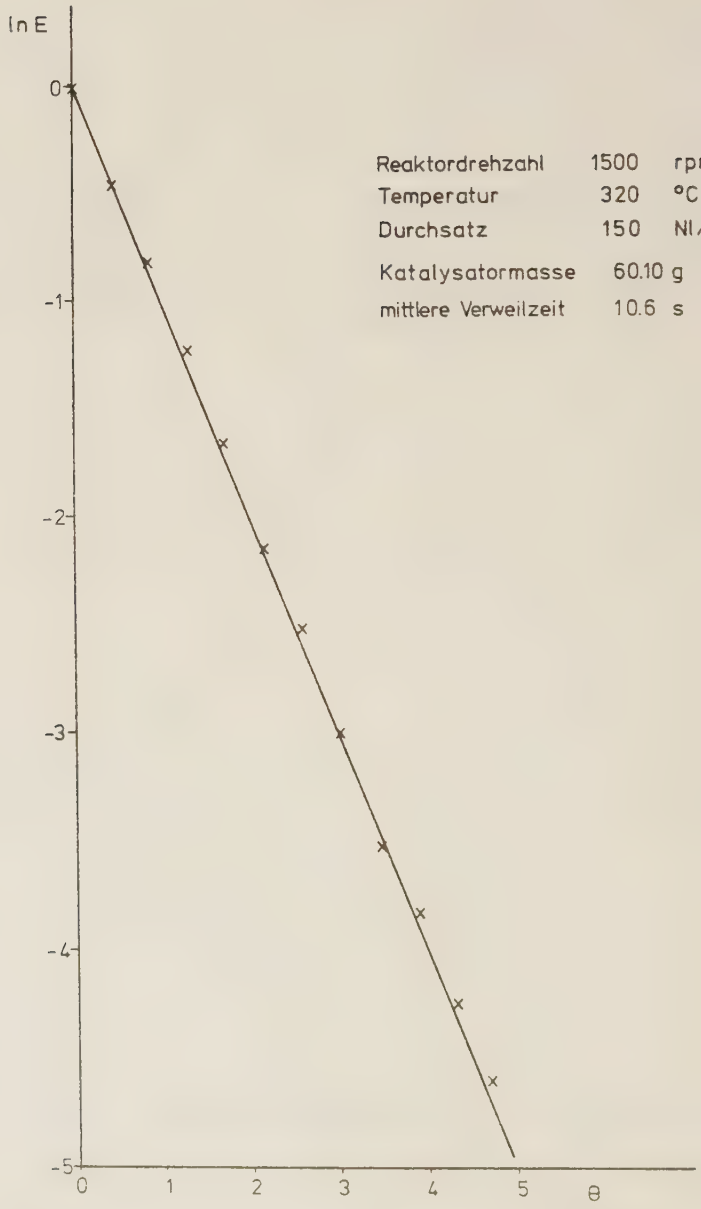
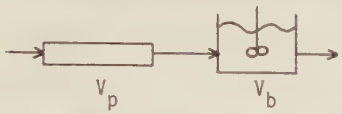



Abb. 10

Verweilzeitverhalten im Berty-Reaktor bei 1500 rpm

Berücksichtigung des Totvolumens $V_p$ zugrundegelegt worden:




mit $V = V_p + V_b$

Für dieses Modell erhält man nach Levenspiel [49] für die äußere Verweilzeitverteilungsfunktion

$$E = c/c_o = \frac{V}{V_b} \exp\left[-\frac{V}{V_b}\left(\theta - \frac{V_p}{V}\right)\right] \quad .$$

Für den Fall, daß dieses Modell zutreffend ist, sollte eine Auftragung von $\ln(E \cdot V_b/V)$ gegen $\frac{V}{V_b}\left(\theta - \frac{V_p}{V}\right)$ eine Gerade ergeben. Die Abbildungen 11 und 12 bei einer Reaktortemperatur von 400°C, einem Durchsatz von 150 Nl/h und einer Katalysatormasse von 60,1 g zeigen diese Auftragung für verschiedene Reaktordrehzahlen. Daraus ist zu ersehen, daß schon bei 1000 rpm das Reaktionsvolumen $V_b$ nahezu ideal durchmischt wird.

Trotzdem betrug die geringste Reaktordrehzahl, die sehr genau mit einem Stroboskop eingestellt werden konnte, bei der Durchführung kinetischer Messungen mindestens 1500 rpm.

Qualitative Messungen mit Rauch hatten bereits ergeben, daß im Reaktor eine gute Vermischung vorliegt und im Reaktor selbst keine Totvolumina vorhanden sind.

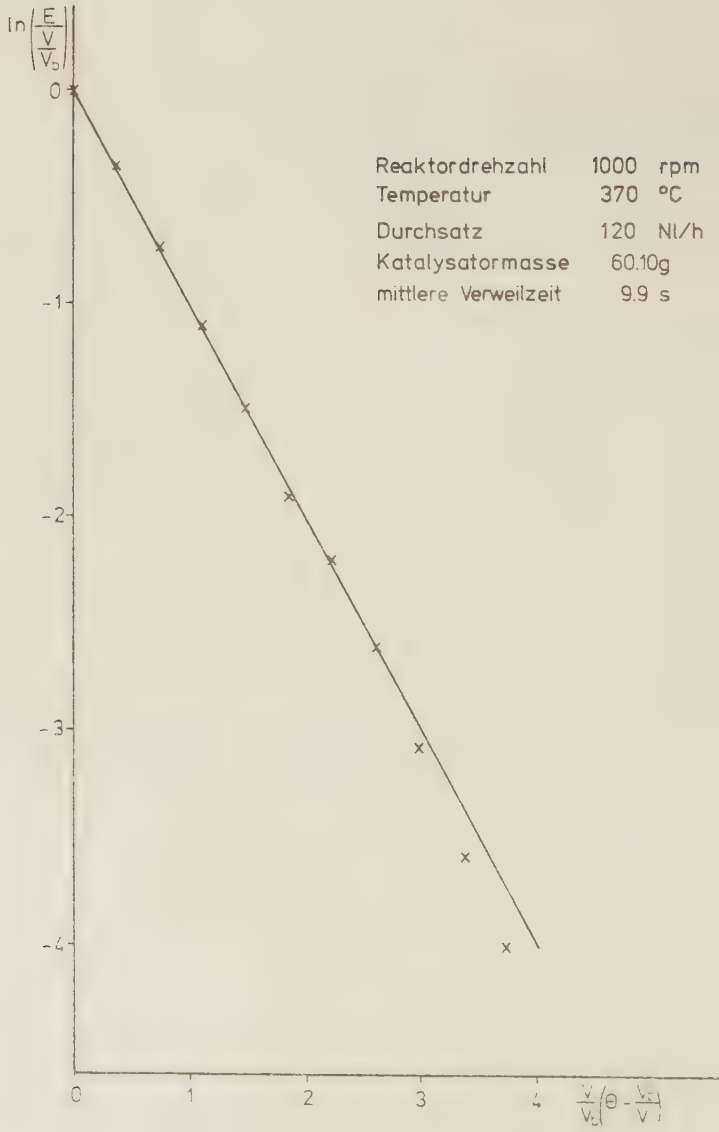



Abb. 11

Verweilzeitverhalten im Glasreaktor bei 1000 rpm

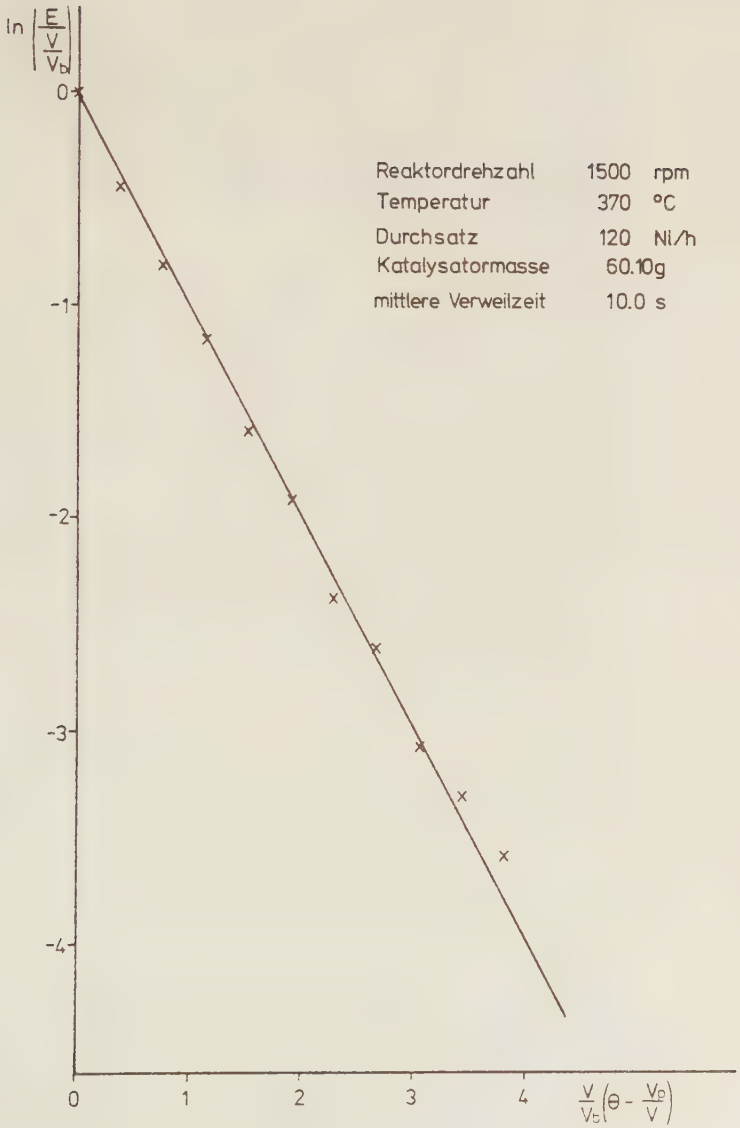



Abb. 12
Verweilzeitverhalten im Glasreaktor bei 1500 rpm

5.2.2 Leerraumversuche

Um festzustellen, ob die Oxidation von Buten mit Luftsauerstoff schon durch die Reaktorwand katalysiert wird und/oder ob Homogenreaktionen ablaufen, wurden verschiedene Leerraumversuche durchgeführt. Dazu wurden nicht nur Buten, sondern auch Zwischenprodukte der Butenoxidation (Butadien, Furan) sowie das Endprodukt MSA selbst eingesetzt.

Beim Einsatz von n-Buten-(1) mit Luft wurde bei einer Reaktionstemperatur von 424±2°C, einer Eingangskonzentration von 0,8 Mol% und einem Gesamtdurchsatz von 150 Nl/h nur etwa 1% umgesetzt. Da dieser Wert im Bereich der Meßgenauigkeit der gaschromatographischen Analyse des Eingangs- und Produktgases liegt, kann davon ausgegangen werden, daß kein Buten durch Wand- oder Homogenreaktion oxidiert wird.

Bei der Oxidation von Butadien ohne Katalysator wurde unter den gleichen Betriebsbedingungen 9% des eingesetzten Butadiens umgesetzt, wobei lediglich 2,7 C-Atom% $CO_2$ gebildet wurde. Die restlichen 6,3 C-Atom% konnten möglicherweise infolge Homogenreaktionen, wie beispielsweise durch Diels-Alder-Reaktion, abreagiert sein.

Die Leerraumversuche zur Oxidation von Furan zeigten, daß Furan besonders bei hohen Reaktionstemperaturen an der Reaktorwand und durch Homogenreaktionen umgesetzt wird. Bei diesen Messungen (Tabelle 7) war allerdings der Gesamtdurchsatz und die Eingangskonzentration an Furan geringer als bei dem Einsatz von Buten und Butadien.

Von besonderem Interesse waren mögliche Reaktionen von MSA an der Reaktorwand oder in homogener Phase, da eine nichtkatalytische Weiteroxidation von MSA die Selektivität an MSA unter Umständen beträchtlich verringern kann. Deshalb wurden hierzu zahlreiche Vorversuche bei unterschiedlichen Reaktortemperaturen, Gesamtdurchsätzen und Eingangskonzentrationen an MSA durchgeführt.

Tabelle 7
Leerraumversuche zur Oxidation von Furan

Konzentration an Furan vor dem Reaktor: 0,2 Mol%
Gesamtdurchsatz: 40 Nl/h

| Vers.Nr. | Temperatur °C | Umsatz % | Ausbeute CO C-Atom% | Ausbeute $CO_2$ C-Atom% |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 355±1 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 370 | 8,1 | 0 | 1,2 |
| 3 | 418,5±1 | 35,5 | 1,8 | 7,1 |

Die Tabelle 8 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Die Versuche 1 bis 5 wurden mit 31,5 g Katalysator durchgeführt, wobei der Gesamtdurchsatz (70 Nl/h) konstant gehalten wurde und die Reaktionstemperatur sowie die Eingangskonzentration an MSA variiert wurde. Bei 412°C und 0,12 C-Atom% MSA im Eingangsgas betrug der Umsatz ca. 80%, wobei hauptsächlich Kohlendioxid gebildet wurde. Mit Quarzkugeln anstelle des Katalysators wurde unter vergleichbaren Versuchsbedingungen ebensoviel MSA zu CO und $CO_2$ umgesetzt, wie die Messungen 6 bis 10 zeigen. Ohne Luftsauerstoff wurde dagegen kein MSA weiteroxidiert (Messung 11), so daß eine Decarboxylierung von MSA ausgeschlossen werden kann.
Eine katalytische Aktivität der eingesetzten Quarzkugeln und des Drahtnetzes war ebenfalls auszuschließen, wie aus den Messungen 12 bis 18 hervorgeht.
Nach der Durchführung dieser Versuche zur Oxidation von MSA zeigten die Reaktorinnenwandungen Anlauffarben, die von einer partiellen Oxidation des verwendeten V4A-Stahls herrührten. Bei den folgenden Messungen wurde diese Oxidschicht mechanisch durch Abschmirgeln entfernt und ebenso das Leerraumvolumen um etwa 50% vergrößert. Die Experimente 19 bis 21 zeigen, daß trotz Vergrößerung des freien Reaktionsvolumens um ca. 50%

abelle 8

...suche zur Oxidation von MSA

| Vers. Nr. | Material | Temperatur | Konz.an MSA v.R. | Umsatz | Ausbeute$_{CO}$ | Ausbeute$_{CO_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Durchsatz | | | | |
| | | °C | Nl/h | C-Atom% | C-Atom% | C-Atom% |
| 1 | 31,5 g Kat.1 | 369 | 70 | 0,238 | 27,1 | 5,8 | 21,3 |
| 2 | " | 412 | 70 | 0,238 | 67,7 | 14,7 | 53,0 |
| 3 | " | 412 | 70 | 0,122 | 79,7 | 18,2 | 61,5 |
| 4 | " | 412 | 70 | 0,161 | 74,4 | 17,1 | 57,3 |
| 5 | " | 412 | 70 | 0,193 | 71,0 | 16,2 | 54,8 |
| 6 | ohne Kat, mit Quarz | 415±1 | 70 | 0,109 | 86,3 | 9,2 | 77,1 |
| 7 | " | " | 70 | 0,167 | 73,7 | 7,8 | 65,9 |
| 8 | " | " | 70 | 0,229 | 69,7 | 7,1 | 62,6 |
| 9 | " | 364 | 70 | 0,229 | 25,6 | 2,1 | 23,5 |
| 10 | " | 331±1 | 70 | 0,221 | 8,2 | 0,3 | 7,9 |
| 11 | ohne $O_2$, " | " | 70 | 0,221 | 0 | 0 | 0 |
| 12 | ohne Kat, Quarz und Drahtnetze | 372,5 | 70 | 0,238 | 37,3 | 3,7 | 33,6 |
| 13 | " | " | 35 | 0,238 | 69,3 | 7,2 | 62,1 |
| 14 | " | 328,5 | 70 | 0,221 | 10,5 | 3,5 | 7,0 |
| 15 | " | " | 35 | 0,221 | 16,1 | 1,5 | 14,6 |
| 16 | " | 352,5 | 70 | 0,233 | 19,8 | 1,8 | 18,0 |
| 17 | " | " | 150 | 0,233 | 10,2 | 3,2 | 7,0 |
| 18 | " | " | 150 | 0,137 | 15,0 | 5,5 | 9,5 |
| 19 | vergr.Vol$_R$ (+50%) | 422±2 | 70 | 0,221 | 41,2 | 6,0 | 35,2 |
| 20 | " | 350±2 | 70 | 0,216 | 10,8 | 3,5 | 7,3 |

weniger MSA zu CO und $CO_2$ oxidiert wurde. Die nichterwünschte Weiteroxidation von MSA lief möglicherweise hauptsächlich dadurch ab, daß an der Reaktorwand entstandene Metalloxide katalytisch aktiv waren. Deshalb wurde ein Kreislaufreaktor aus Glas konstruiert, in dem bis zu einer Temperatur von 426°C keine Weiteroxidation von MSA zu den Endoxidationsprodukten CO und $CO_2$ stattfand, wie in einem späteren Kapitel noch genauer gezeigt wird.

Schlußfolgerung

Die durchgeführten Leerraumversuche haben gezeigt, daß im kommerziell erhältlichen Berty-Reaktor aus V4A-Stahl Reaktionen von Zwischen- und Endprodukten der Oxidation von Buten abliefen, die einerseits durch die Reaktorwand katalysiert wurden und andererseits in homogener Phase abliefen. Beim Einsatz von Buten konnte keine dieser Reaktionen beobachtet werden, so daß es nicht ausreichte, nur den Ausgangsstoff Buten ohne Katalysator einzusetzen, wie es in mehreren Publikationen beschrieben wurde. Der aus Glas gefertigte Kreislaufreaktor wies zwar keine Reaktionen, die durch die Reaktorwandungen katalysiert wurden, auf; Homogenreaktionen konnten aber in diesem Reaktor aufgrund seines großen Leerraumanteils nicht verhindert werden, so daß diese bei den späteren Messungen zu berücksichtigen waren.

## 5.3 Aktivitätsmessungen und Langzeitverhalten des Katalysators

Bei kinetischen Messungen wird die Auswertung der Meßergebnisse dadurch wesentlich vereinfacht bzw. überhaupt erst möglich, daß die Aktivität des verwendeten Katalysators von der Reaktionszeit unabhängig ist. Deshalb wurden Messungen zur Desaktivierung des Katalysators zum einen bei niedrigen Reaktionstemperaturen, bei denen nur die Isomerisierung von Buten

und noch keine Oxidation stattfindet, zum anderen aber natürlich auch in einem Temperaturbereich durchgeführt, in dem die Oxidation zu MSA abläuft.

### 5.3.1 Unter Isomerisierungsbedingungen

Isomerisierungsbedingungen in Anwesenheit von Luftsauerstoff liegen auf dem verwendeten Katalysator bei niedrigen Reaktionstemperaturen (bis etwa 250°C) vor, bei denen die Oxidation so langsam verläuft, daß sie in guter Näherung vernachlässigt werden kann, wie experimentell bestätigt wurde. Die Abbildung 13 zeigt den Verlauf der Verbrauchsgeschwindigkeit von n-Buten-(1) und die Bildungsgeschwindigkeiten von cis- und trans-Buten-(2) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei einer Reaktortemperatur von 207°C und einer konstanten Eingangskonzentration von 1,3 Mol%. Nach 12 h wurde die Reaktion abgebrochen und der Katalysator 13 h nur einem Luftstrom von 150 Nl/h ausgesetzt. Danach wurde die Isomerisierung noch 12 h fortgesetzt. Es zeigtesich, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten während der reinen Luftphase wieder etwas zunahmen und danach langsam, fast linear, abfielen.

Anschließend wurde der Katalysator ohne Butenzufuhr in Gegenwart von Luftsauerstoff auf 453°C aufgeheizt, um die Desaktivierung des Katalysators für die Butenumsetzung bei hohen Reaktionstemperaturen in einer Stickstoffatmosphäre zu untersuchen. Aus der Abbildung 14 ist zu ersehen, daß der Katalysator unter diesen Bedingungen bei einer konstanten Eingangskonzentration an Buten von 0,8 Mol% stärker desaktiviert als bei tieferen Temperaturen mit Luft. Von Bedeutung hinsichtlich des Reaktionsmechanismus war die Beobachtung, daß bei einer Reaktionstemperatur von 453°C unter Stickstoff auch Butadien gebildet wurde, das an Oxidationskatalysatoren nur durch eine oxidative Dehydrierung gebildet werden kann. Da Butadien in Abwesenheit von gasförmigem Sauerstoff gebildet

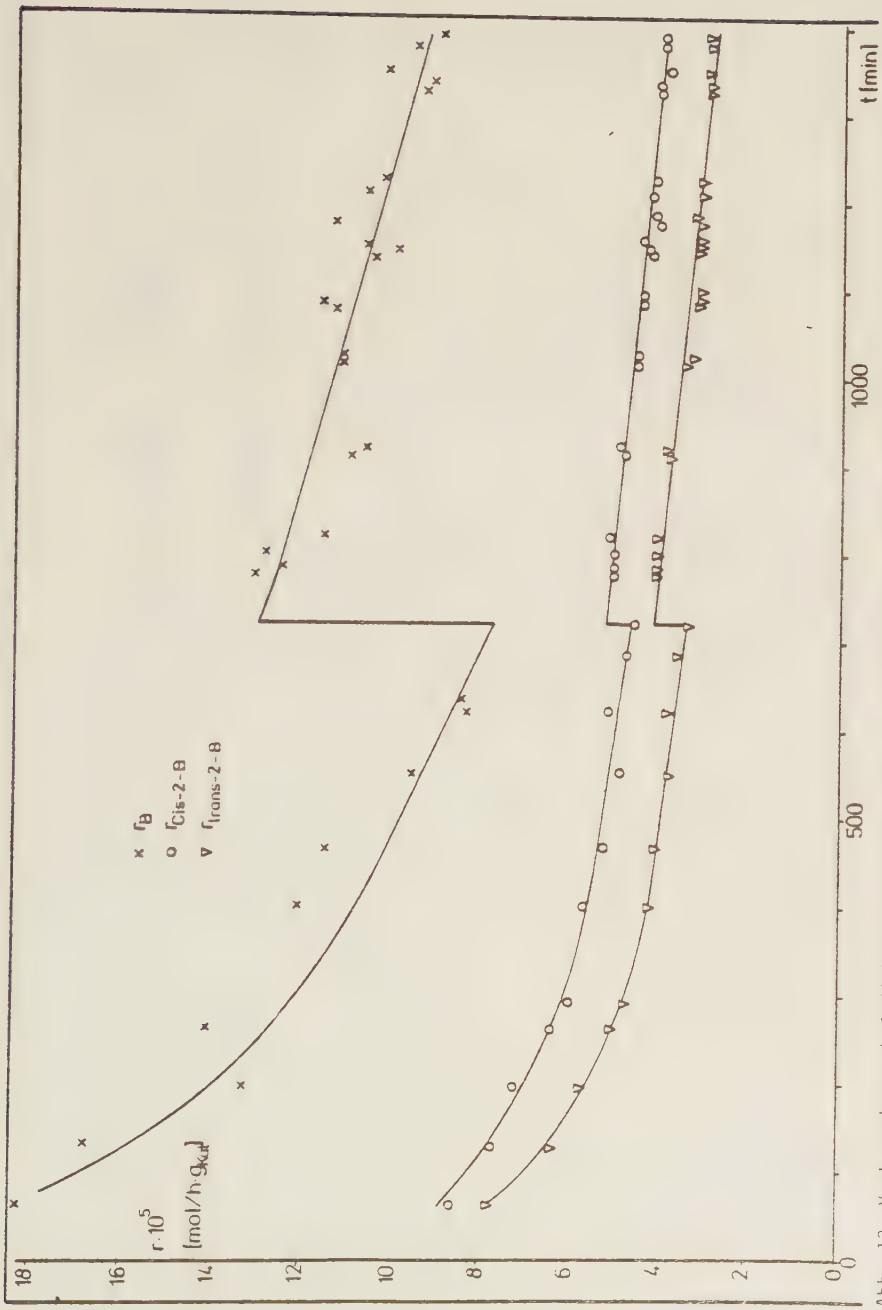



Abb. 13 Verbrauchsgeschwindigkeit von n-Buten-(1) und Bildungsgeschwindigkeiten von cis- und trans-Buten-(2) unter Luftsauerstoff bei 207°C und einer Eingangskonzentration von 1,3 mol% n-Buten-(1) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

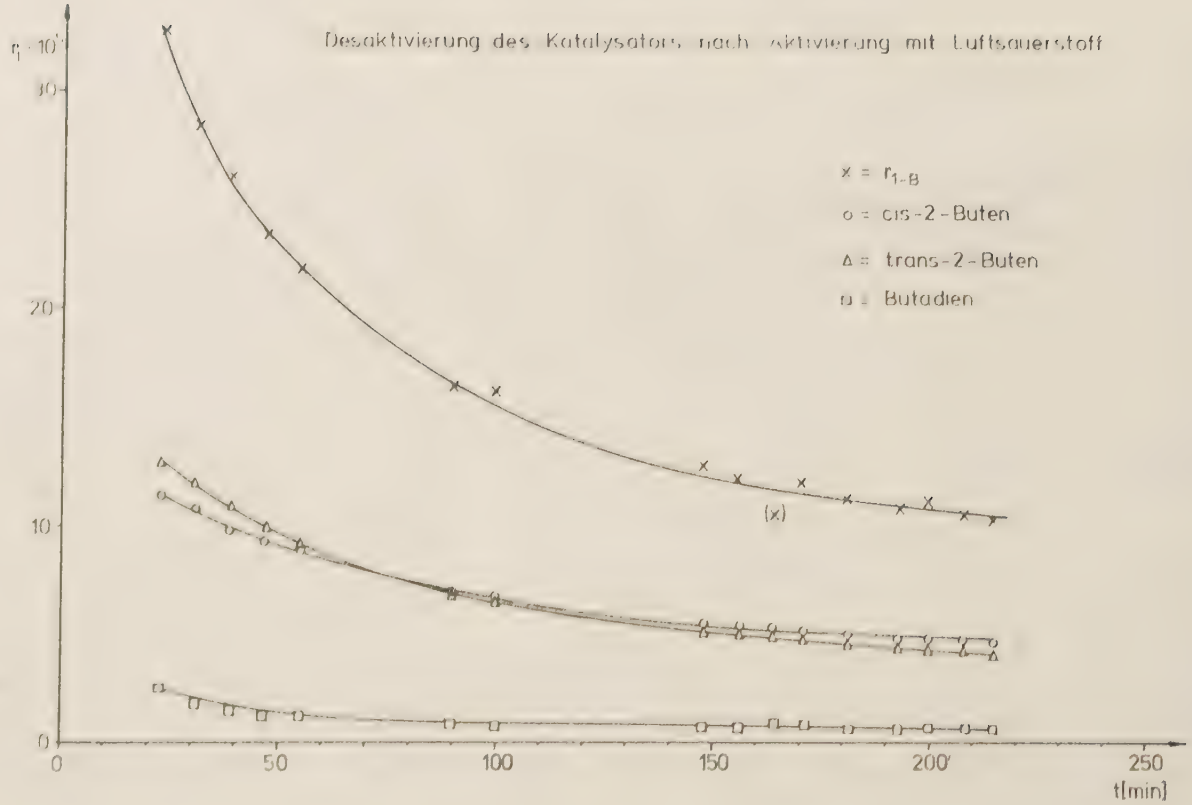



Abb. 14 Verbrauchsgeschwindigkeit von n-Buten-(1) und Bildungsgeschwindigkeiten von cis- und trans-Buten-(2) unter Stickstoff bei 453°C und einer Eingangskonzentration von 1,3 mol% n-Buten-(1) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

wird, muß also der Gittersauerstoff des Katalysators an der oxidativen Dehydrierung beteiligt sein.

### 5.3.2 Unter Oxidationsbedingungen

Während der Katalysator unter Bedingungen, bei denen nur die Isomerisierung von Buten abläuft, schon nach kurzer Zeit seine katalytische Aktivität verringert, zeigen Aktivitätsmessungen mit Luft bei einer typischen Oxidationstemperatur von 380±2°C, einer Eingangskonzentration von 0,8 Mol% Buten und einem Gesamtdurchsatz von 100 Nl/h über einen Zeitraum von ca. 8 h keine signifikante Aktivitätsänderung, wie aus der Abbildung 15 zu ersehen ist.

Zur Ermittlung kinetischer Daten wurden außerdem vor, während und nach einer Versuchsreihe Messungen unter Standardbedingungen durchgeführt, um darüberhinaus die Aktivität und Selektivität bei geänderten Betriebsbedingungen zu überprüfen. Die Abbildung 16 zeigt diese "Standardversuche" in Abhängigkeit von der Katalysatorstandzeit unter Oxidationsbedingungen bei einer der drei Versuchstemperaturen.

Bei höheren Reaktionstemperaturen und höheren Eingangskonzentrationen an Buten kann unter Umständen allerdings eine Desaktivierung des Katalysators möglich sein, wie aus Untersuchungen von Varma und Saraf [22] an einem ähnlichen Katalysator ersehen werden kann.

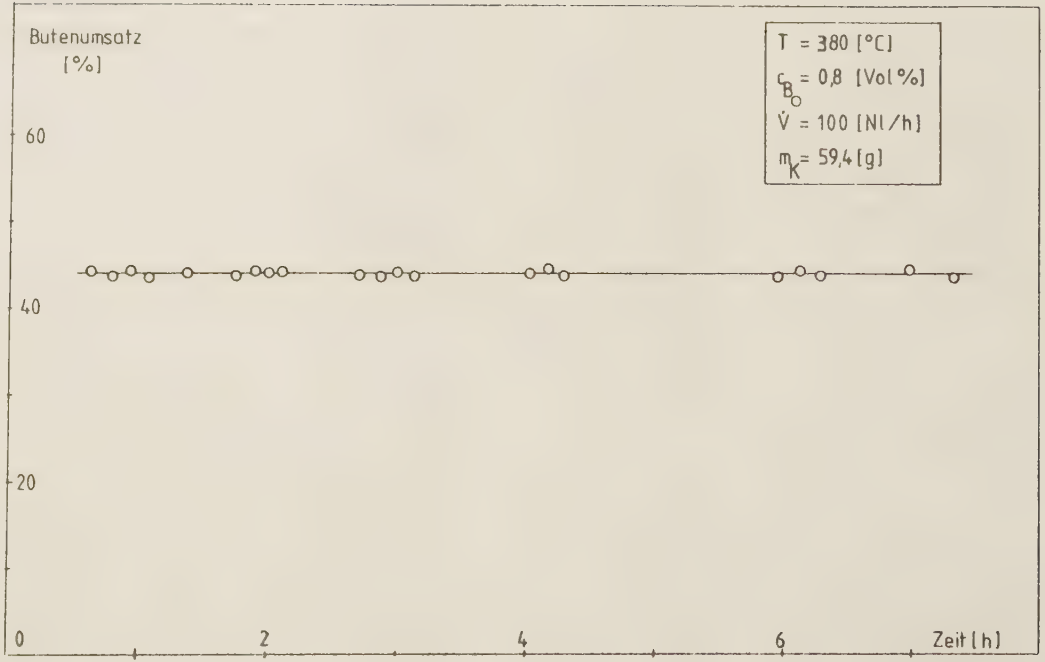



Abb. 15 Aktivität des Katalysators in Abhängigkeit von der Katalysatorstandzeit

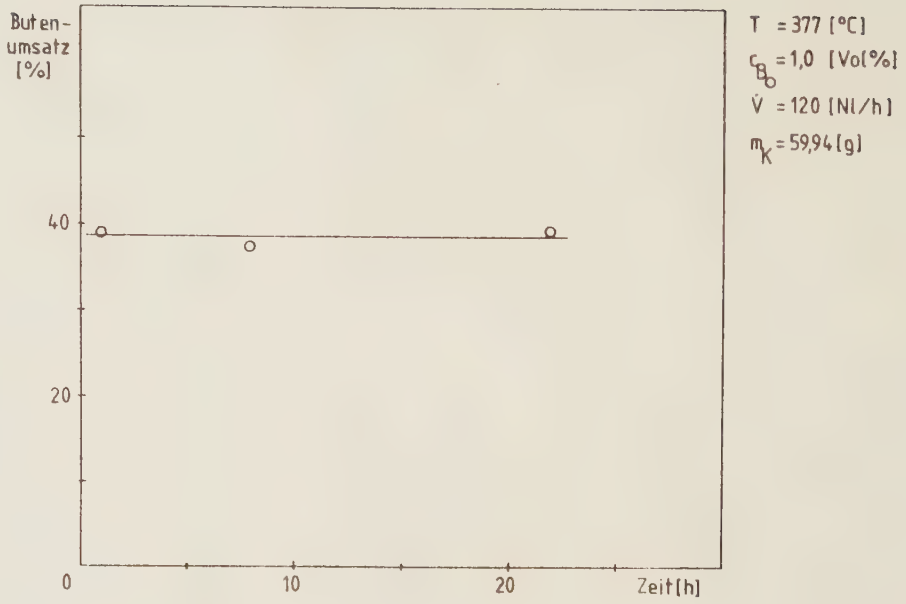



Abb. 16 Überprüfung der Katalysatoraktivität anhand von Standardversuchen

## 5.4 Einfluß des Stoff- und Wärmetransportes auf die Reaktionsgeschwindigkeit

In diesem Abschnitt sollen Berechnungen zur Abschätzung der Transporteinflüsse auf die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten beispielhaft an einem Betriebspunkt vorgeführt werden. Dieser Meßpunkt wurde bei der größten untersuchten Reaktionstemperatur und dem größten Butenpartialdruck im Reaktor, wo Transportvorgänge am stärksten ausgeprägt sein würden, gewählt. Die experimentellen Daten sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9 Betriebsbedingungen am betrachteten Betriebspunkt (Vers.-Nr. 14)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Katalysatormasse | $m_{Kat}$ | 59,94 | g |
| Lückengrad des Katalysators | $\varepsilon$ | 0,44 | - |
| Schüttschichthöhe | L | 0,0204 | m |
| | $L/d_p$ | 3,0 | - |
| | a | 555 | $m^{-1}$ |
| Reaktionstemperatur | T | 395 | °C |
| Eingangsvolumenstrom | $\dot{V}^o$ | 150 | Nl/h |
| Gesamtdruck im Reaktor | $p_G$ | 1,024 | bar |
| Eingangspartialdruck von Buten | $p_B^o$ | $1{,}43\ 10^{-2}$ | bar |
| Eingangspartialdruck von Sauerstoff | $p_{O_2}^o$ | 0,21 | bar |
| Partialdruck von Buten im Reaktor | $p_B$ | $0{,}83\ 10^{-2}$ | bar |
| Buten-Umsatz | $U_B$ | 41,8 | % |
| Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten | $-r_B$ | $65{,}34\ 10^{-5}$ | mol/h $g_{Kat}$ |
| Ausbeute an MSA | $A_{MSA}$ | 6,8 | C-Atom% |
| CO | $A_{CO}$ | 6,8 | C-Atom% |
| $CO_2$ | $A_{CO_2}$ | 5,3 | C-Atom% |

Die Strömungsgeschwindigkeit durch die Katalysatorschüttung kann in einem Kreislaufreaktor mit innerem Kreislauf nicht direkt gemessen werden. Korrelationen über den Druckabfall entlang der Katalysatorschüttung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit, wie sie von Berty [39] angegeben werden, lassen sich bei einem Gesamtdruck von 1,024 bar nicht anwenden, da der Druckabfall über die Schüttung zu gering ist, wie experimentell bestätigt wurde.

Deshalb läßt sich das Kreislaufverhältnis nur über die adiabatische Temperaturerhöhung entlang der Katalysatorschüttung abschätzen, da die Reaktionstemperatur oberhalb und unterhalb der Schüttung gemessen werden kann. Die adiabatische Temperaturerhöhung läßt sich nach folgender Beziehung berechnen:

$$\Delta T_{ad} = \frac{c_B^o \sum_{i=1}^{3} A_i(-\Delta H_{R_i})}{c_{Luft}\, c_{p_{Luft}}} \quad .$$

Die Reaktionsenthalpie der Oxidation von Buten setzt sich dabei hauptsächlich aus der Bildung von MSA , CO und $CO_2$ zusammen. So läßt sich die Gesamtreaktionsenthalpie für den ausgewählten Betriebspunkt aus der Summe der Einzelenthalpien für die jeweiligen Reaktionsschritte berechnen nach:

$$\sum_{i=1}^{3} A_i(-\Delta H_{R_i}) = 320 \text{ kJ/mol} \quad .$$

Die benötigten reinen Stoffdaten wurden der Literatur entnommen und sind in der Tabelle 10 zusammengefaßt.

Der Einfluß von Buten und den Oxidationsprodukten des Butens auf die spezifische Wärmekapazität des Gasgemisches kann dabei in guter Näherung vernachlässigt werden, da diese Verbindungen zusammen jeweils nur in einer Konzentration von etwa 1,5 mol % vorliegen.

Tabelle 10 Reaktionsenthalpien und spezifische Wärmekapazitäten für die Berechnung der adiabatischen Temperaturerhöhung

| Reaktion | Reaktionsenthalpie bei 700 K $-\Delta H_R$ kJ/mol |
|---|---|
| $C_4H_8 + 3\ O_2 \rightarrow C_4H_2O_3 + 3\ H_2O$ | 1315 |
| $C_4H_8 + 4\ O_2 \rightarrow 4\ CO + 4\ H_2O$ | 1410 |
| $C_4H_8 + 6\ O_2 \rightarrow 4\ CO_2 + 4\ H_2O$ | 2542 |

| Komponente | Wärmekapazität bei 700 K J/K mol |
|---|---|
| $N_2$ | 30,77 |
| $O_2$ | 32,99 |
| Luft | 31,24 |

Somit erhält man für den ausgewählten Versuchspunkt (Vers.-Nr. 14) eine adiabatische Temperaturerhöhung von 143 K .

Der Temperaturunterschied über die Katalysatorschüttung war nicht signifikant; deshalb wurde hierfür jeweils die Temperaturdifferenz angegeben, die sich aus dem reinen Meßfehler ergibt (maximal ± 1,5 K ). Damit beträgt das Kreislaufverhältnis

$$\frac{\Delta T_{ad}}{\Delta T_{gem}} = 143/3 \cong 48 \ .$$

Dieses so ermittelte Kreislaufverhältnis stellt den ungünstigsten Fall dar, so daß es als Mindestkreislaufverhältnis angesehen werden kann.

Stoff- und Wärmetransporteinflüsse können bei heterogen katalysierten Reaktionen einerseits zwischen der äußeren Katalysatoroberfläche und dem umgebenden Gas und andererseits bei porösen Katalysatoren im Katalysatorkorn auftreten. Zunächst soll der Stoff- und Wärmetransport zwischen den Phasen betrachtet werden.

### 5.4.1 Transportvorgänge zwischen der Katalysatoroberfläche und der Gasphase

Die Konzentrations- und Temperaturgradienten $\Delta c_i$ bzw. $\Delta T$ zwischen der äußeren Katalysatoroberfläche und dem strömenden Gas können unter Anwendung der Colburn-Koeffizienten $j_D$ und $j_H$ abgeschätzt werden. Eine ausführliche Beschreibung dieser Korrelationen wird von Bird, Steward und Lightfood [50] angegeben. Aus der Massen- und Wärmebilanz erhält man:

$$\dot{N}_i = \nu_i \rho_s r_i = k_c a \Delta c_i$$

und

$$\dot{Q} = r_i \rho_s \Delta H_R = h a \Delta T$$

Die Stoffübergangszahl $k_c$ kann aus dem Colburn-Koeffizienten [53] für den Stofftransport

$$j_D = \frac{k_c \rho_G}{G} \cdot Sc^{2/3}$$

ermittelt werden. Den Zahlenwert für $j_D$ erhält man nach folgender empirischer Beziehung [53] , die für $3 \leq Re_p \leq 2000$ gültig ist:

$$j_D = \frac{0{,}357}{\varepsilon \, Re_p^{0{,}359}} \quad .$$

Die für diese Berechnungen notwendigen Stoffdaten wurden der einschlägigen Literatur entnommen und in Tabelle 11 zusammengestellt.

In analoger Weise läßt sich die Wärmeübergangszahl $h$ aus

$$j_H = \frac{h}{\bar{c}_p \cdot G} \cdot Pr^{2/3}$$

berechnen. Nach Sen Gupta und Thodos [51] ist $j_H$ direkt proportional $j_D$

$$j_H = 1{,}076\ j_D \quad .$$

Anhand eines Kriteriums von Mears [52] kann abgeschätzt werden, ob der Stofftransport limitierend auf die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit wirkt. Die Filmdiffusion braucht dann nicht berücksichtigt zu werden, wenn die Ungleichung

$$\frac{(-r_B) \cdot d_p\ \rho_s}{c_B\ k_c \cdot 2} < 0{,}15/n$$

erfüllt ist. Mit den Daten aus den Tabellen 9 und 11 ergibt sich für die linke Seite dieser Ungleichung ein Wert von $0{,}05$ . Da der Wert für die Reaktionsordnung $n$ aufgrund der in einem späteren Kapitel beschriebenen Kinetik im allgemeinen kleiner als $1$ ist, kann rein rechnerisch ein Transportwiderstand zwischen der äußeren Katalysatoroberfläche und dem ihm umgebenden Gasfilm vernachlässigt werden.

Tabelle 11: Stoffdaten und Kennzahlen für den Betriebspunkt von Tabelle 9

| | | | |
|---|---|---|---|
| Viskosität des Gasgemisches | $\nu_G$ | $6{,}295\ 10^{-5}$ | $m^2/s$ |
| spez.Wärmekapazität des Gasgemisches | $c_p$ | 1,077 | kJ/kg K |
| Dichte des Gasgemisches | $\rho_G$ | 0,517 | $kg/m^3$ |
| Gasbelastung | G | 1,32 | kg/s $m^2$ |
| molekularer Diffusionskoeffizient für Buten in Luft | $D_{B,L}$ | $0{,}407\ 10^{-4}$ | $m^2/s$ |
| Colburn-Koeffizient für den Stofftransport | $j_D$ | 0,110 | - |
| Colburn-Koeffizient für den Wärmetransport | $j_H$ | 0,118 | - |
| Reynolds-Zahl | $Re_p$ | $2{,}59\ 10^2$ | - |
| Prandtl-Zahl | Pr | 0,66 | - |
| Schmidt-Zahl | Sc | 1,55 | - |
| Stoffübergangskoeffizient für Buten | $k_c$ | 0,210 | m/s |
| Wärmeübergangskoeffizient | h | 0,221 | kJ/K s $m^2$ |

Bei stark exothermen Reaktionen, wie der Oxidation von Buten, kann ein Temperaturgradient zwischen der äußeren Katalysatoroberfläche und der Gasphase dagegen nicht immer vernachlässigt werden. Er braucht dann nicht berücksichtigt zu werden, wenn die Ungleichung

$$\frac{\Delta H_R \; d_p \; (-r_B) \; \rho_s}{2 \; h \; T_G} \cdot 0{,}15 \frac{R \; T_G}{E_A}$$

erfüllt ist [52]. Mit einer Aktivierungsenergie von 84,9 kJ/mol für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten, deren Ermittlung in einem späteren Kapitel beschrieben ist, ergibt sich:

$$3{,}6 \cdot 10^{-3} < 9{,}8 \cdot 10^{-3} \quad .$$

Somit ist auch ein Temperaturgradient zwischen der äußeren Katalysatoroberfläche und dem ihm umgebenden Gasfilm nach diesem Kriterium rein rechnerisch zu vernachlässigen.

Aus der unter Anwendung der Colburnfaktoren ermittelten Wärmeübergangszahl $h$ und dem Stoffübergangskoeffizienten $k_c$ läßt sich folgender Temperatur- und Konzentrationsgradient zwischen der Katalysatoroberfläche und der Bulkphase für den zugrundegelegten Betriebspunkt abschätzen:

$$\Delta T = 0{,}7 \text{ K}$$

$$\frac{\Delta p_B}{p_B} = 1{,}6 \text{ \%} \quad .$$

Diese Werte liegen innerhalb der Meßgenauigkeit, so daß danach die Meßergebnisse nicht signifikant durch Transportwiderstände im Film beeinflußt werden.

Eine experimentelle Überprüfung des Transportwiderstandes im Film erfolgt im Kreislaufreaktor durch eine Änderung der Impellerdrehzahl, wodurch die Gasgeschwindigkeit durch die Schüttung und somit auch die Dicke des Grenzfilms zwischen der Bulkphase und der äußeren Katalysatoroberfläche geändert wird. Unter ansonsten identischen Betriebsbedingungen zeigte eine Erhöhung der Impellerdrehzahl von 1500 auf 2000 rpm keine signifikante Änderung der Produktverteilung und somit auch der Reaktionsgeschwindigkeiten, wie den im Anhang 12.1 aufgelisteten Messungen mit den Vers.-Nr. 22 und 23 zu entnehmen ist.

### 5.4.2 Stoff- und Wärmetransport im Katalysatorkorn

Bei relativ großen Pelletdurchmessern kann dagegen eine Transportlimitierung im Katalysatorkorn möglich sein. Als Transportprozesse soll nur die Gas- und die Knudsendiffusion berücksichtigt werden. Die Oberflächendiffusion ist im allgemeinen nur an Katalysatoren mit relativ großer Oberfläche zu beobachten [53], so daß sie auf dem verwendeten Katalysator mit einer BET-Oberfläche von ca. 1 $m^2/g$ in guter Näherung vernachlässigt werden kann.

Da die Oxidation von Buten zu MSA sehr stark exotherm verläuft, soll zuerst geprüft werden, ob im Katalysatorkorn ein Temperaturgradient auftreten kann. Dieser ist dann zu vernachlässigen, wenn die Bedingung

$$(-\Delta H_R) \cdot (-r_B)\ \rho_s \frac{d_p^2}{T_G\ 4\ \lambda} < \frac{3\ R\ T_G}{4\ E_A}$$

erfüllt ist [54].

Mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie von 84,9 kJ/mol, wie sie weiter unten für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten ermittelt wird, und der geschätzten Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ des Katalysatorkorns von $2{,}9\ 10^{-4}$ kJ/s m K [53] erhält man folgende Zahlenwerte für dieses Kriterium:

$$0{,}9 \cdot 10^{-2} < 4{,}9 \cdot 10^{-2}\ .$$

Somit kann ein Temperaturgradient im Korn vernachlässigt und das Katalysatorkorn als isotherm angesehen werden.

Im folgenden soll überprüft werden, ob die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten durch Stofftransport im Katalysatorkorn beeinflußt werden.

Der molekulare binäre Diffusionskoeffizient $D_{B,L}$, der nach Hirschfelder et al. [55] mit Hilfe der Beziehung

$$D_{B,L} = \frac{0{,}001858\ T^{3/2}((M_1+M_2)/M_1\ M_2)^{1/2}}{P\ \sigma_{12}^2\ \Omega_D}$$

berechnet werden kann, beträgt 0,407 $cm^2/s$ für Buten/Luft. Bei einem mittleren Porenradius von

$$\bar{r}_p = \frac{2V_g}{S_g} = \frac{2\ \theta}{S_g\ \rho_s} = 178{,}4\ nm$$

im Bereich von 0 - 7500 nm , wobei $V_g$ aus der scheinbaren und der tatsächlichen Dichte ermittelt wurde (siehe Tabelle 6), beträgt der Knudsendiffusionskoeffizient

$$D_K = 9700\ \bar{r}_p \sqrt{T/M} = 0{,}598\ cm^2/s \quad .$$

Der effektive Diffusionskoeffizient setzt sich im Übergangsgebiet zwischen molekularer Diffusion und Knudsendiffusion aus dem effektiven molekularen Diffusionskoeffizienten und dem effektiven Knudsendiffusionskoeffizienten nach der Beziehung

$$(1/D_{eff}) = (1/D_{B,L,eff}) + (1/D_{K,eff}) = (\tau_m/\theta)\ ((1/D_{B,L}) + (1/D_K))$$

zusammen [53]. Mit den Schätzwerten $\theta = 0{,}24$* und $\tau_m = 1{,}8$ [53] beträgt der effektive Diffusionskoeffizient

$$D_{eff} = 0{,}032\ cm^2/s \ .$$

Die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten kann - wie in einem späteren Kapitel gezeigt wird - mit einem Redoxmodell nach Mars und van Krevelen [32] beschrieben werden. Der kinetische Ausdruck

$$-r_B = k_1\ p_B/(1 + (k_1 p_B/k_2 p_{O_2}))$$

---

* nach Angaben des Katalysatorherstellers

läßt sich bei konstantem Sauerstoffpartialdruck zu dem Geschwindigkeitsansatz

$$-r_B = k_1 p_B/(1 + k_2' p_B)$$

vereinfachen. Für einen solchen Geschwindigkeitsansatz wird von Satterfield [53] eine Auftragung des Effektivitätsfaktors $\eta$, der als das Verhältnis der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit zu der Reaktionsgeschwindigkeit ohne Stoff- und Wärmetransporthemmung definiert ist, in Abhängigkeit vom dimensionslosen Modulus $\Phi$ angegeben. Dieser Modulus

$$\Phi = \frac{L^2}{D_{eff}} \left( \frac{R\,T(-r_B)}{p_B} \right)$$

mit $L = 0{,}092$ cm beträgt für die ausgewählten Reaktionsbedingungen $\Phi = 0{,}86$, während sich für $k_2' p_B$ unter Verwendung der in Abschnitt 7.4 beschriebenen Konstanten ein Wert von 0,7 errechnen läßt. Damit läßt sich der Effektivitätsfaktor $\eta = 0{,}85$ bis 1,0 graphisch ermitteln. Bei höheren Reaktionstemperaturen ($> 400$ °C) kann möglicherweise ein Stofftransporteinfluß im Katalysatorkorn vorliegen.

## 5.5 Untersuchungen zur Isomerisierung von n-Buten-(1)

Da der Katalysator unter Bedingungen, bei denen nur die Isomerisierung von Buten abläuft, in starkem Maße - wie bereits gezeigt wurde - desaktiviert, konnten kinetische Konstanten an einem frischen Katalysator nicht ermittelt werden. Deshalb wurde der Katalysator durch Zugabe eines Buten/Luft-Gemisches (1,3 Mol% Buten) 24 h bei 207 °C desaktiviert. Bei den kinetischen Messungen betrugen die Reaktionstemperaturen 156, 194 und 218 °C und die Butenkonzentrationen im Reaktor wurden von 4 bis $12 \cdot 10^{-3}$ bar variiert.

Vor jeder Versuchsreihe wurde eine Butenkonzentration im Reaktor als Referenzversuch eingestellt. Dieser Meßpunkt wurde nach Ab-

schluß aller Messungen einer Versuchsreihe wiederholt, um die Aktivität des Katalysators zu überprüfen. Die Tabelle 12 zeigt die erhaltenen Ergebnisse und in der Abbildung 17 sind die Abhängigkeiten der Bildungsgeschwindigkeiten von cis- sowie trans-Buten-(2) von dem Partialdruck an n-Buten-(1) im Reaktor aufgetragen. Daraus ist zu ersehen, daß die Bildungsgeschwindigkeiten von cis- und trans-Buten-(2) mit zunehmendem Partialdruck an n-Buten-(1) linear zunehmen.
Gleichgewichtsberechnungen der Isomerisierung von n-Buten-(1), die im Anhang 12.5 detailliert beschrieben werden, haben ergeben, daß die Messungen unter den eingestellten Versuchsbedingungen nicht in nennenswertem Maße durch das thermodynamische Gleichgewicht beeinflußt wurden. Deshalb konnten aus den Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten folgende Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung von cis- sowie trans-Buten-(2) durch lineare Regression (durch den Nullpunkt) abgeschätzt werden.

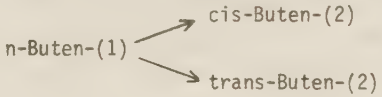



Tabelle 12: Ergebnisse zur Kinetik der Isomerisierung von n-Buten-(1)

| Reaktionstemperatur | Geschwindigkeitskonstante $10^3$ | | praeexp. Faktor | | scheinbare Aktivierungsenergie | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| [°C] | [mol/h $g_{Kat}$ bar] | | [mol/h g bar] | | [kJ/mol] | |
| | Buten-(2) | | | | | |
| | cis | trans | cis | trans | cis | trans |
| 156 | 3,71 | 2,21 | | | | |
| 194 | 6,94 | 5,20 | 8,7 | 91,6 | 27,7 | 37,9 |
| 218 | 9,90 | 8,48 | | | | |

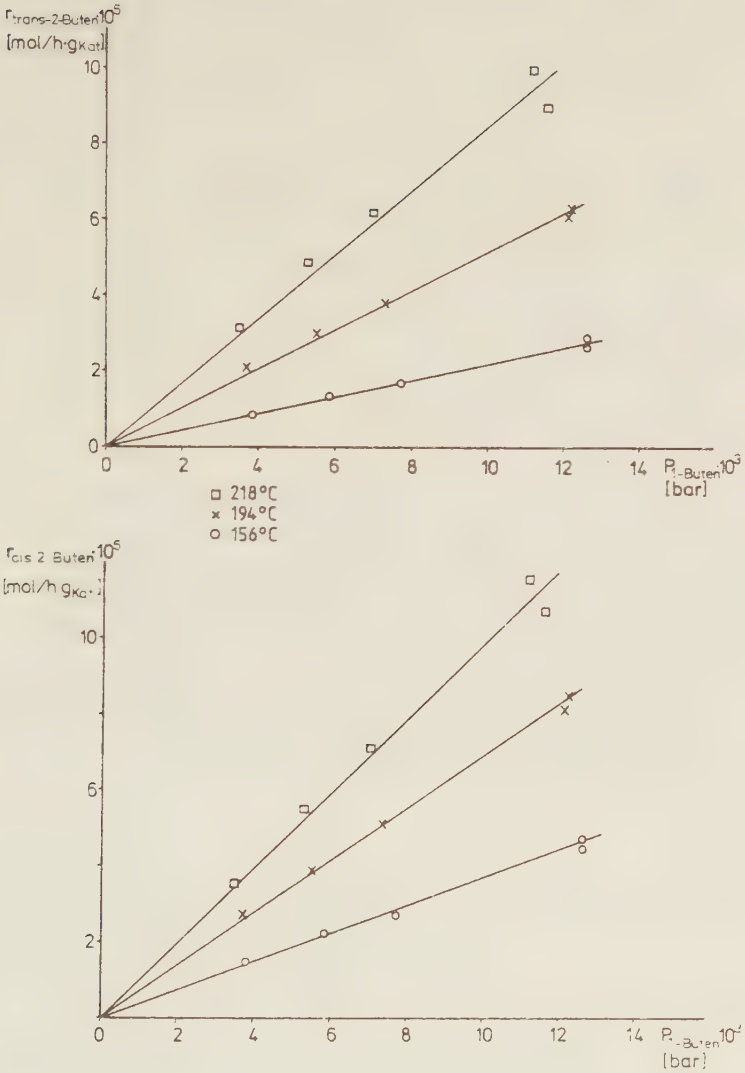



Abb. 17: Bildungsgeschwindigkeiten von cis- und trans-Buten-(2) unter Luftsauerstoff in einem Temperaturbereich zwischen 156 und 218°C

Die jeweiligen Rückreaktionen sowie die reversible Umwandlung von cis-Buten-(2) in trans-Buten-(2) konnten bei geringen Umsätzen unter der Voraussetzung, daß die Konstante für die cis/trans-Umwandlungsgeschwindigkeit in der gleichen Größenordnung liegt oder kleiner ist, vernachlässigt werden.

Eine Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ ergibt eine Aktivierungsenergie von 27,7 [kJ/mol] für die Bildung von cis-Buten-(2) und 37,9 kJ/mol für die Bildung von trans-Buten-(2) aus n-Buten-(1), wie aus der Abbildung 18 hervorgeht.

Bei höheren Reaktionstemperaturen ($453^{o}C$) unter Stickstoff konnten keine kinetischen Konstanten ermittelt werden, da der Katalysator unter diesen Bedingungen in weit stärkerem Ausmaß desaktivierte.

Aus einer Extrapolation der kinetischen Parameter in einen Temperaturbereich, in dem die Oxidation von n-Buten-(1) zu MSA abläuft (362 bis $395^{o}C$), läßt sich unter Berücksichtigung des verminderten Aktivitätsniveaus (durch Desaktivierung des Katalysators) abschätzen, daß die Isomerisierung von n-Buten-(1) zu cis- bzw. trans-Buten-(2) schneller als die Oxidation zu MSA abläuft, so daß die Isomerisierung von Buten unter Oxidationsbedingungen nicht gesondert im Reaktionsschema berücksichtigt werden braucht.

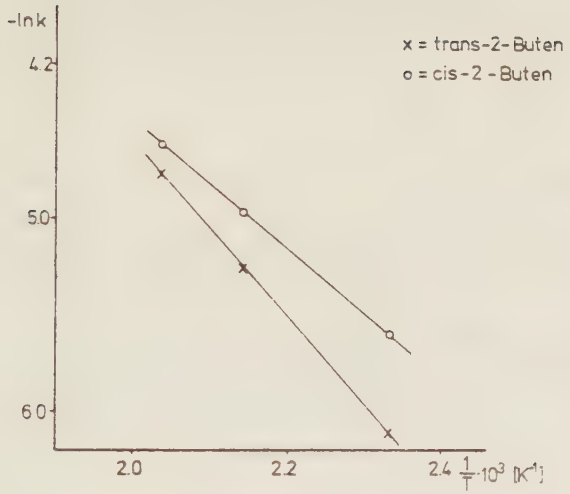



Abb. 18: Scheinbare Aktivierungsenergien der Bildungsgeschwindigkeiten von cis- und trans-Buten-(2)

## 5.6 Untersuchungen zur Oxidation von Kohlenmonoxid

Zur katalysierten Oxidation von Kohlenmonoxid mit Luftsauerstoff wurden drei Versuchsreihen bei Reaktionstemperaturen von 382, 434 und 462°C durchgeführt, um zu überprüfen, inwieweit CO zu $CO_2$ weiteroxidiert wird. Innerhalb der einzelnen Meßreihen wurde die Eingangskonzentration an CO von etwa 0,3 bis 1,6 Mol% variiert. Die Tabelle 13 zeigt die erhaltenen Versuchsergebnisse.

Tabelle 13: Ergebnisse zur Oxidation von Kohlenmonoxid

Durchsatz: 150 Nl/h
Katalysatormasse: 31,5 g

| Temperatur °C | Druck bar | CO v.R. Mol% | Umsatz an CO % | Ausbeute an $CO_2$ C-Atom% |
|---|---|---|---|---|
| | | 1,60 | 0,6 | 1,1 |
| | | 0,27 | 2,7 | 1,2 |
| 382 | 1,11 | 0,56 | 2,2 | 1,0 |
| | | 0,97 | 1,5 | 1,6 |
| | | 1,30 | 0,1 | 1,4 |
| | | 1,62 | 2,4 | 1,8 |
| | | 1,62 | 0,3 | 1,8 |
| | | 0,28 | 3,3 | 1,1 |
| | | 0,57 | 1,7 | 2,6 |
| 434 | 1,125 | 1,00 | 2,8 | 1,9 |
| | | 1,35 | 1,2 | 2,1 |
| | | 1,65 | 2,7 | 2,2 |
| | | 1,68 | 3,5 | 3,8 |
| 462 | 1,128 | 0,28 | 3,0 | 2,3 |

Daraus geht hervor, daß CO bei einer Temperatur von 382°C nur zu 1% weiteroxidiert wird, bei 434°C sind es 2% und bei 462°C etwa 2-3%. Die Ausbeute an $CO_2$ wurde dadurch ermittelt, daß in der Druckluft enthaltenes $CO_2$ von der Kohlendioxidkonzentration im Produktgas abgezogen wurde. Da die Kohlendioxidkonzentration in der Druckluft aber gewissen Schwankungen unterliegt, ist eine Bildung von $CO_2$ infolge des Analysenfehlers nicht signifikant. Da der Umsatz an CO bei diesen Messungen im Rahmen der Meßgenauigkeit ebenfalls nicht signifikant ist, kann davon ausgegangen werden, daß CO auf dem verwendeten Katalysator bis etwa 460°C praktisch nicht katalytisch oder in einer homogen ablaufenden Reaktion zu $CO_2$ weiteroxidiert wird.

## 6. Experimentelle Bedingungen der durchgeführten Versuche und deren Ergebnisse

Im folgenden soll zunächst die Zielsetzung erläutert werden, und daran anschließend werden die Versuchsbedingungen und deren Ergebnisse beschrieben. Abschließend wird aus diesen Ergebnissen ein Reaktionsschema für die kinetische Auswertung abgeleitet.

### 6.1 Zielsetzung

Das Ziel der durchgeführten Versuche war eine kinetische Beschreibung des Reaktionsablaufs der heterogen katalysierten Oxidation von Buten zu Maleinsäureanhydrid anhand eines vorgegebenen Modells. Die zu ermittelnden kinetischen Konstanten dieses Modells dienen einerseits dazu, Hinweise auf den Reaktionsmechanismus zu erhalten, andererseits aber zu der Charakterisierung des verwendeten Katalysators sowie zu reaktions-

technischen Berechnungen. Da aus der Literatur bekannt ist, daß die Oxidation von Buten zu MSA eine sehr komplexe Reaktion darstellt, die über mehrere Zwischenstufen (hauptsächlich Butadien, Furan und Crotonaldehyd) sowie unter der Bildung verschiedener Nebenprodukte abläuft, erschien es aufgrund der Vielzahl der zu ermittelnden Konstanten wenig erfolgversprechend, alle kinetischen Konstanten für die ablaufenden Reaktionen ausgehend von Buten zu bestimmen. Deshalb wurde neben Buten auch Butadien und MSA als Einsatzstoff verwendet. Der Einsatz der Zwischenprodukte Furan und Crotonaldehyd war infolge verstärkt ablaufender Polymerisation (auch außerhalb des Reaktors) nicht möglich, wie Voruntersuchungen gezeigt hatten, da hierdurch die kinetischen Messungen stark verfälscht worden wären.

## 6.2 Experimentelle Bedingungen

Die Versuchsbedingungen wurden so gewählt, daß weder Stoff- noch Wärmetransport die chemischen Reaktionen beeinflußten. Die in Abschnitt 5.4 beschriebenen Berechnungen zum Stoff- und Wärmetransport hatten ergeben, daß oberhalb einer Reaktionstemperatur von etwa 400°C möglicherweise mit Stofftransport zu rechnen ist, so daß als maximale Betriebstemperatur jeweils 395°C gewählt wurde. Die untere Betriebstemperatur, die jeweils 362°C betrug, sollte nicht zu niedrig liegen, da bei tieferen Temperaturen Adsorptionseinflüsse reaktiver Spezies auf der Katalysatoroberfläche vorliegen können, wie aus der Literatur bekannt ist.

Die im Reaktor herrschenden Partialdrucke der Einsatzstoffe Buten und Butadien wurden bei einem Gesamtdruck von etwa 1 bar so gewählt, daß sie jeweils möglichst unterhalb der Explosionsgrenze mit Luftsauerstoff lagen. Der Sauerstoffpartialdruck wurde im allgemeinen mit 0,2 bar konstant gehalten. Lediglich bei einigen Versuchen wurde er bis auf 0,1 bar er-

niedrigt, um zwischen unterschiedlichen Reaktionsmechanismen unterscheiden zu können.
Vorversuche hatten ergeben, daß der verwendete Reaktor bei einer Drehzahl von 1500 rpm und einem Gesamtdurchsatz von ca. 150 Nl/h in guter Näherung ideal durchmischt wird.
Im einzelnen wurden die Untersuchungen zur Kinetik unter folgenden Betriebsbedingungen durchgeführt:

| | | |
|---|---|---|
| - Reaktionstemperatur | °C | 362-395 |
| - Gesamtdruck | bar | ca. 1 |
| - Butenpartialdruck im Reaktor | bar | 0,001-0,015 |
| - Butadienpartialdruck im Reaktor | bar | 0,001-0,009 |
| - Gesamtdurchsatz | Nl/h | 70-150 |

## 6.3 Produktverteilungen der Oxidation von n-Buten-(1) und Butadien-(1,3)

Je nach dem jeweiligen Einsatzstoff n-Buten-(1) bzw. Butadien-(1,3) wurden unterschiedliche Produktverteilungen erhalten. Die Reaktionsprodukte der heterogen katalysierten Oxidation von n-Buten-(1) waren neben den Endoxidationsprodukten CO und $CO_2$ hauptsächlich MSA . Die zu MSA führenden Zwischenprodukte Butadien und Furan waren lediglich in geringen Konzentrationen im Produktgas enthalten, das Zwischenprodukt Crotonaldehyd trat nur in Spuren auf. Daneben wurden jedoch zahlreiche Nebenprodukte erhalten, die ebenfalls auf der Katalysatoroberfläche gebildet werden mußten, da sie in Abwesenheit eines Katalysators nicht beobachtet wurden. Dabei handelte es sich um die Monocarbonsäuren Essigsäure, Acrylsäure und Propionsäure, die Aldehyde Methacrolein und i-Butyraldehyd sowie die Ketone Methylethylketon und Butandion. Die ebenfalls noch möglichen Nebenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure konnten auf der verwendeten Trennsäule mit einem FID als Detektor nicht nachgewiesen werden. Es la-

gen aber auch bei einer Analyse des Kondensats keine Hinweise vor, daß diese beiden Produkte in größeren Ausbeuten gebildet wurden.
Dagegen wies die dunkle Farbe des Kondensats auf harzartige höhersiedende Reaktionsprodukte hin, da alle oben erwähnten Verbindungen weiß bzw. farblos sind. So sind unter den eingestellten Versuchsbedingungen zum Beispiel Polymerisationsreaktionen besonders reaktiver Spezies (Butadien, Furan, Crotonaldehyd, Methacrolein) und/oder Diels-Alder Reaktionen ausgehend von Butadien als Dien möglich. Eine genauere Untersuchung des Kondensats und der Waschflüssigkeit mit der Hochdruck-Flüssigchromatographie (HPLC) ergab Hinweise auf die Diels-Alder Produkte 4-Vinylcylohexen, das durch Dimerisierung von Butadien entsteht, sowie cis-1,2,5,6-Tetrahydrophthalsäureanhydid durch Diels-Alder Reaktion von Butadien mit MSA. Beim Einsatz von Butadien wurden dagegen die Nebenprodukte Essigsäure, i-Butyraldehyd und Methacrolein nicht mehr gebildet.

Die Kohlenstoffbilanz ergab sowohl für die Oxidation von n-Buten-(1) als auch für die Oxidation von Butadien-(1,3) Defizite, die je nach Versuchsbedingungen zwischen 4 und 23% (siehe Produktverteilungen im Anhang 12.1) betrugen. Da die Polymerisations- und/oder Diels-Alder Produkte im einzelnen nicht quantitativ bestimmt werden konnten, lag es nahe, die Größenordnung der Bildung dieser Produkte aus dem Defizit der Kohlenstoffbilanz in erster Näherung abzuschätzen.

Die Genauigkeit der jeweils gemessenen Produktverteilungen wurde über die Standardabweichung der einzelnen gaschromatographischen Analysen abgeschätzt. Im allgemeinen sind die Ausbeuten der Hauptprodukte MSA, CO und $CO_2$ sowie der Umsatz von Buten mit einem Fehler von etwa 5 bis 8% behaftet, während die Ausbeuten der Zwischen-und Nebenprodukte zum Teil - je nach Konzentration - weit größere Fehler aufwiesen (siehe Fehlerabschätzung Abschnitt 4.4).

Anhand der Oxidation von Butadien-(1,3) wurde beispielhaft die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit einer neuen Katalysatorcharge überprüft. Die Abweichung zwischen beiden Chargen lag innerhalb der Meßgenauigkeit.

## 6.4 Verbrauchs- und Bildungsgeschwindigkeiten der Oxidation von n-Buten-(1), Butadien-(1,3) und MSA

Zur Ermittlung der Verbrauchs- bzw. Bildungsgeschwindigkeiten wurden die im Kreislaufreaktor heterogen katalysiert verbrauchten bzw. gebildeten Komponenten auf die Katalysatormasse bezogen, während für die homogen ablaufenden Reaktionen das nicht vom Katalysator ausgefüllte Reaktorvolumen zugrundegelegt wurde. Die jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich zusammen mit den Partialdrucken von Buten und Butadien mit den im Anhang 12.1 angegebenen Daten berechnen. Im folgenden soll auf diese beim Einsatz von n-Buten-(1), Butadien-(1,3) und MSA gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten im einzelnen eingegangen werden.

### 6.4.1 Oxidation von n-Buten-(1)

Vorversuche zur Isomerisierung von n-Buten-(1) zu cis- und trans-Buten-(2) hatten gezeigt, daß die Isomerisierung von Buten verglichen mit der Oxidation sehr viel schneller verläuft. Deshalb werden im folgenden alle Butenisomeren zu Buten zusammengefaßt. Die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten in Abhängigkeit vom Butenpartialdruck im Reaktor bei den Reaktionstemperaturen 362, 377 und 395°C ist in Abbildung 19 aufgetragen. Daraus ist zu ersehen, daß die Verbrauchsgeschwindigkeit bei sehr kleinen Butenpartialdrucken zunächst linear mit diesem ansteigt, bei höheren Butenpartialdrucken aber zunehmend insbesondere bei niedrigen Temperaturen vom linearen Verhalten abweicht.

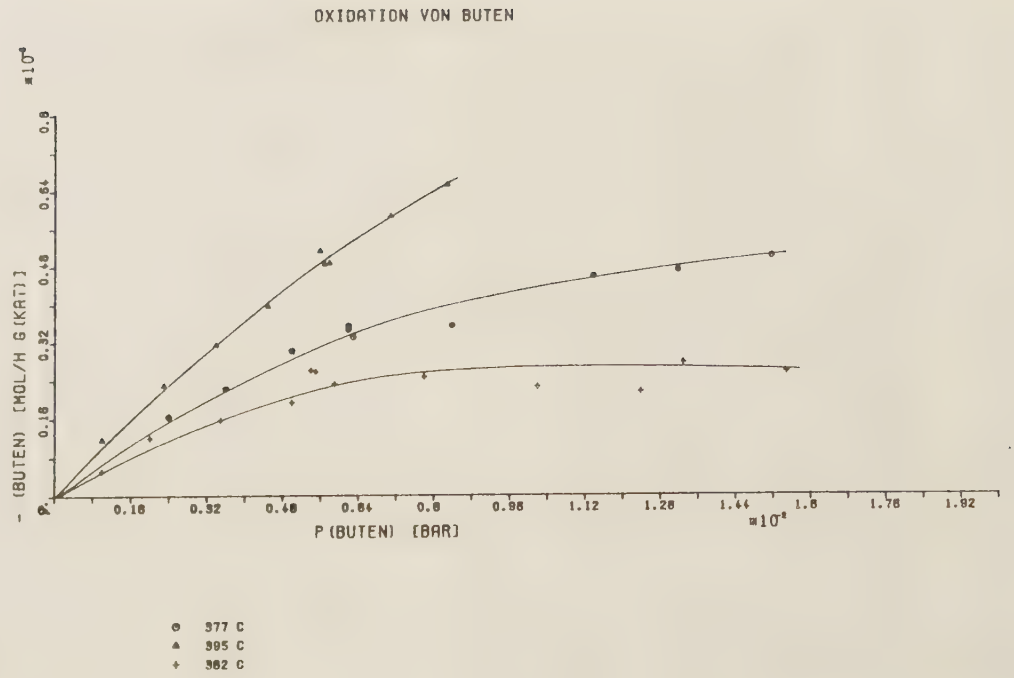



Abb. 19 Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten

### 6.4.2 Oxidation von Butadien-(1,3)

Die Auftragung der Verbrauchsgeschwindigkeit von Butadien in Abhängigkeit vom Butadienpartialdruck im Reaktor in Abbildung 20 zeigt einen nahezu identischen Kurvenverlauf wie beim Einsatz von Buten.
In den Abbildungen 21 bis 23 sind die Bildungsgeschwindigkeiten von Furan, MSA, CO und $CO_2$ in Abhängigkeit vom Butadienpartialdruck im Reaktor für Reaktionstemperaturen von 362, 377 und 395°C aufgetragen. Diese Auftragungen zeigen, daß mit zunehmendem Butenpartialdruck im Reaktor insbesondere bei tiefen Temperaturen die Bildungsgeschwindigkeiten aller Produkte gehemmt werden. Die einzige Ausnahme stellen die Bildungsgeschwindigkeiten von $CO_2$ dar, da auch diese bei höheren Butadienpartialdrucken im Reaktor linear mit dem Butadienpartialdruck ansteigen.

### 6.4.3 Oxidation von Maleinsäureanhydrid

Die Messungen zur katalytischen Oxidation von MSA dienten dazu festzustellen, ob und ggf. in welchem Maße das gewünschte Endprodukt MSA auf dem Katalysator zu den Endoxidationsprodukten CO und $CO_2$ weiteroxidiert wird. Anstelle der sonst verwendeten Druckluft wurde bei diesen Versuchen synthetische Luft eingesetzt, um sicherzugehen, daß nicht bereits im Reaktionsgas $CO_2$ enthalten war und somit auch geringste Mengen an $CO_2$ zu erkennen.
Unter den gewählten Bedingungen wurde MSA bis zu einer Reaktionstemperatur von 426°C nicht weiteroxidiert, wie der Tabelle 14 zu entnehmen ist. Dies schließt natürlich nicht aus, daß möglicherweise bei höheren Reaktionstemperaturen Weiteroxidation von MSA erfolgt.

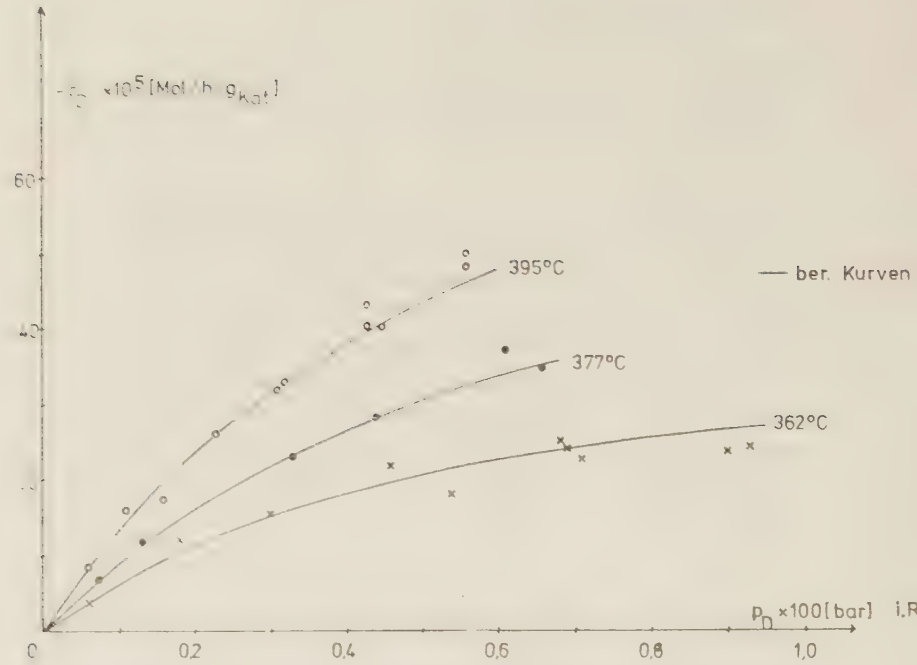



Abb. 20 Verbrauchsgeschwindigkeit von Butadien

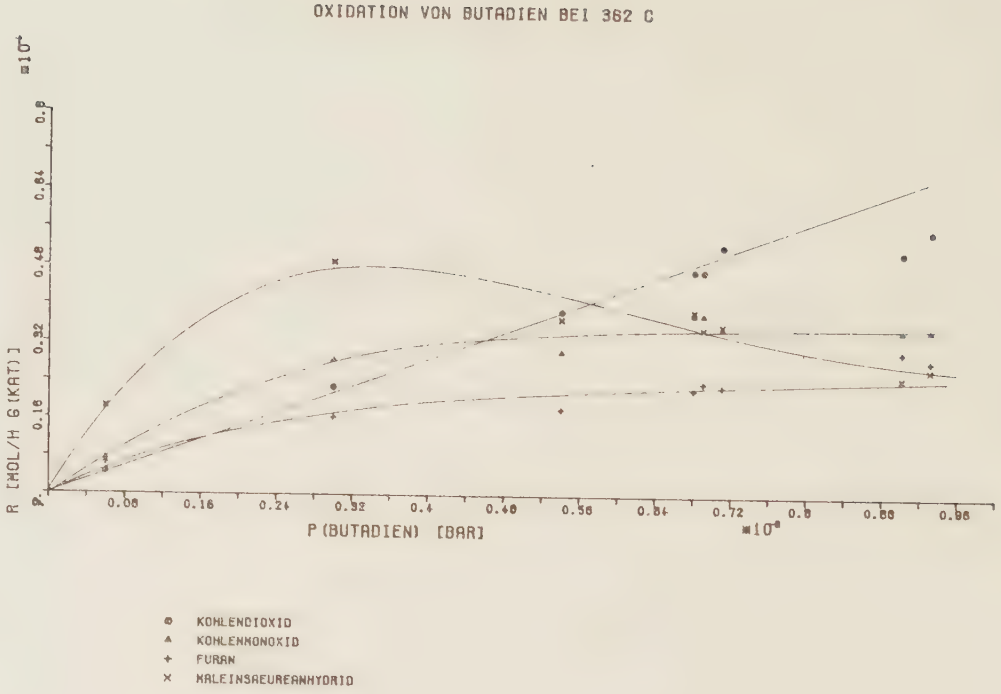



Abb. 21 Bildungsgeschwindigkeiten der Oxidation von Butadien bei 362°C

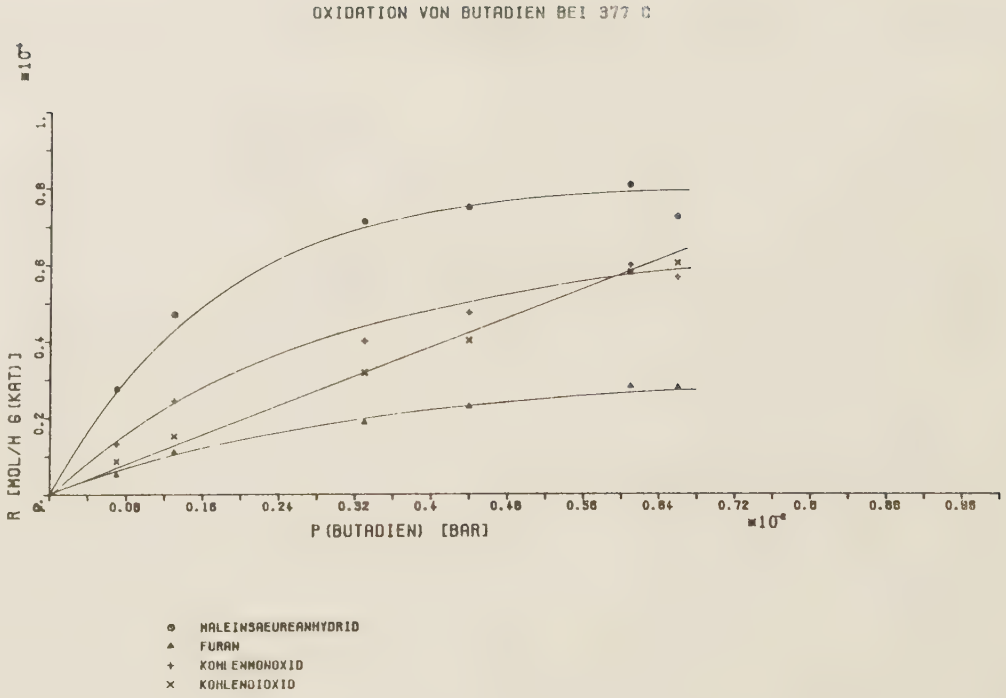



Abb. 22 Bildungsgeschwindigkeiten der Oxidation von Butadien bei 377°C

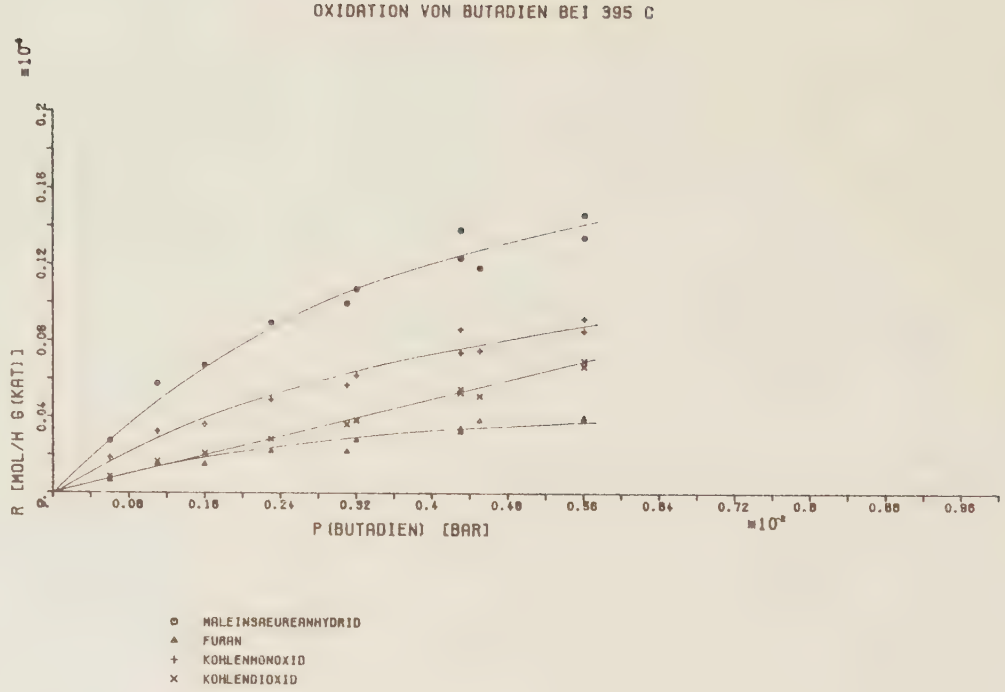



Abb. 23 Bildungsgeschwindigkeiten der Oxidation von Butadien bei 395°C

Tabelle 14: Ergebnisse zur Oxidation von MSA mit Luftsauerstoff im Glasreaktor

Katalysatormasse: 58,81 g

Gesamtdurchsatz: 150,0 Nl/h

Gesamtdruck: 1,0 bar

| Vers.-Nr. | Reaktionstemperatur | Partialdruck von MSA | Umsatz an MSA |
|---|---|---|---|
| | °C | $10^{-3}$ bar | % |
| 67 | 395 | 7,9 | 0 |
| 68 | 395 | 10,7 | 0 |
| 69 | 395 | 13,3 | 0 |
| 70 | 410 | 13,3 | 0 |
| 71 | 410 | 16,9 | 0 |
| 72 | 426 | 16,9 | 0 |

## 6.5 Zusammenfassende Beschreibung der Meßergebnisse

Die Ergebnisse der Oxidation von Buten und Butadien haben gezeigt, daß die jeweiligen Verbrauchs- und Bildungsgeschwindigkeiten der einzelnen auf der Katalysatoroberfläche gebildeten Produkte mit zunehmender Buten- bzw. Butadienkonzentration im Reaktor gehemmt werden (mit Ausnahme der Bildungsgeschwindigkeit von $CO_2$ aus Butadien). Diese Hemmung nimmt mit zunehmender Reaktionstemperatur kontinuierlich ab.

Der Verlauf der Verbrauchsgeschwindigkeit von Butadien ist nahezu identisch mit der Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten. Das gewünschte Endprodukt MSA wird auf dem verwendeten Katalysator bis zu einer Reaktionstemperatur von 426°C nicht zu CO und $CO_2$ weiteroxidiert. Die Endoxidationsprodukte CO und $CO_2$ werden sowohl aus Buten als auch aus Butadien gebildet. Die Bildung von $CO_2$ aus Butadien wird aber im Gegensatz zur Bildung von $CO_2$ aus Buten nicht mit zunehmender Butenkonzentration im Reaktor gehemmt.
Neben diesen Produkten werden zahlreiche Nebenprodukte (Monocarbonsäuren, Aldehyde, Ketone) auf der Katalysatoroberfläche gebildet. Der bei allen Versuchen je nach Versuchsbedingungen defizitären Massenbilanz ist zu entnehmen, daß daneben auch noch Produkte gebildet werden, die mit der gewählten Analytik nicht erfaßt werden konnten. So können zum Beispiel Polymerisations- und/oder Diels-Alder Produkte, für deren Existenz Hinweise erhalten wurden, gebildet werden. Diese Hinweise stützen sich darauf, daß in der Waschflüssigkeit, die zur Abscheidung der bei Raumtemperatur nichtflüchtigen Verbindungen vor der gaschromatographischen Analyse der gasförmigen Komponenten verwendet wurde, 4-Vinylcyclohexen als Dimerisierungsprodukt des Butadiens und cis-1,2,5,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid als Diels-Alder-Produkt des Butadiens mit MSA vorliegen.

## 6.6 Ableitung eines Reaktionsschemas

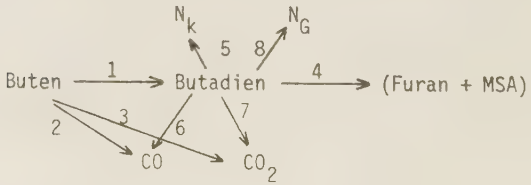
Zur kinetischen Auswertung der experimentellen Ergebnisse zum Reaktionsablauf der Oxidation von n-Buten-(1) zu MSA ist es notwendig, ein Reaktionsschema zu formulieren, aus dem die möglichen Reaktionsschritte ersichtlich sind.
Es ist, wie in Abschnitt 2.2 erläutert wurde, bekannt, daß die Oxidation von Buten zu MSA über die Zwischenstufen Butadien, Crotonaldehyd und Furan verläuft, wobei über die Rolle des Crotonaldehyds als Zwischenprodukt bei den einzel-

nen Autoren unterschiedliche Auffassungen bestehen. Da die Konzentration an Crotonaldehyd nur als Spur im Produktgas enthalten war, konnte Crotonaldehyd in dieser Arbeit in guter Näherung vernachlässigt werden.

Die Versuchsergebnisse haben daneben auch ergeben, daß Furan im allgemeinen nur in geringer Konzentration vorlag, deren Absolutbestimmung darüber hinaus mit großen Fehlern behaftet war, so daß eine quantitative Auswertung wesentlich erschwert wurde. Deshalb wurden die Produkte Furan und MSA zusammengefaßt, wobei angenommen wurde, daß Furan weitgehend selektiv zu MSA weiteroxidiert wird, wie dies in der Literatur auch bekannt ist [15] .
Die Endoxidationsprodukte CO und $CO_2$ wurden sowohl aus Buten als auch aus Butadien auf getrennten Wegen gebildet. Da Voruntersuchungen ergaben, daß CO auf dem verwendeten Katalysator praktisch nicht zu $CO_2$ weiteroxidiert wird, brauchte die Weiteroxidation von CO zu $CO_2$ nicht berücksichtigt zu werden.

Zur Vereinfachung des Reaktionsschemas wurden die Nebenprodukte weitgehend zusammengefaßt, wobei aber zwischen Nebenprodukten, die auf heterogen katalysierten Wegen entstehen ($N_k$) und solchen, die in der Gasphase gebildet werden ($N_G$) , unterschieden wurde. Die Bildung von auf der Katalysatoroberfläche entstandenen Nebenprodukten, die nur beim Einsatz von Buten nachgewiesen werden konnten und nur in geringen Mengen vorlagen, wurden zur weiteren Vereinfachung des Schemas vernachlässigt.

Die vorstehenden Begründungen führten zu folgendem Reaktionsschema, das der kinetischen Auswertung zugrundegelegt wurde:



## 7. Kinetische Modellierung der ablaufenden Reaktionen

Zur kinetischen Modellierung des Reaktionsablaufs bei der Oxidation von n-Buten-(1) zu den verschiedenen, im vorangegangenen Abschnitt 6.6 aufgeführten Produkten wurden mehrere in der Literatur diskutierte Reaktionsmodelle auf ihre Anwendbarkeit hin untersucht. Als bestes Modell sollte dasjenige angesehen werden, das die Meßergebnisse bei allen Reaktionstemperaturen am besten beschreiben kann.

### 7.1 Modelldiskriminierung

Die Diskriminierung zwischen verschiedenen Reaktionsmodellen wurde anhand der Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten unter Konstanthaltung des Sauerstoffpartialdrucks vorgenommen. Lediglich bei einigen Messungen wurde der Sauerstoffpartialdruck variiert, um zwischen Modellen, die bei konstantem Sauerstoffpartialdruck formal nicht zu unterscheiden sind, diskriminieren zu können. Nach Untersuchungen von Haber [24] zur heterogen katalysierten selektiven Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen sollten nur diejenigen Modelle infrage kommen, bei denen der Gittersauerstoff an der Reaktion beteiligt ist. Sauerstoff, der in der Form $O_2$, $O_2^-$ oder $O^-$ auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert wird, führt nach seinen Untersuchungen zwar zu einer großen Katalysatoraktivität, die Selektivität des erwünschten Oxidationsproduktes ist hierbei jedoch sehr gering.
Als mögliche Reaktionsmodelle wurden deshalb neben üblichen Langmuir- und Langmuir-Hinshelwood- bzw. Hougen-Watson-Ansätzen sowie einem modifizierten Langmuirmechanismus insbesondere auch die Modelle auf ihre Anwendbarkeit hin untersucht, die die Reoxidation des Katalysators berücksichtigen. Im folgenden werden diese Modelle (Modelle 1 bis 8) näher vorgestellt.

Modell 1: "Steady-State-Adsorptions-Modell" von Shelstad et al. [56]

Geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt: Reaktion zwischen adsorbiertem Sauerstoff und Buten aus der Gasphase. Bei der Ableitung der Reaktionsgeschwindigkeit wird ein Gleichgewicht zwischen der Adsorption von Sauerstoff und dem Sauerstoffverbrauch durch Reaktion unter Vernachlässigung der Desorption von Sauerstoff angenommen.

$$O_2 + z \xrightarrow{k_a} z.....O_2$$

$$C_4H_8 + n\ z...O_2 \xrightarrow{k} \text{Produkte} + n\ z$$

wobei: z = aktives Katalysatorzentrum

Für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten läßt sich folgender Geschwindigkeitsansatz ableiten:

$$-r_B = \frac{k_a\ k\ c_B\ c_{O_2}}{k_a\ c_{O_2} + n\ k\ c_B}$$

bzw. wenn $c_{O_2}$ = const.: $-r_B = \frac{k_1\ c_B}{1 + k_2\ c_B}$ .

Modell 2: Langmuir-Adsorptionsmodell

Geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt: Reaktion zwischen adsorbiertem Sauerstoff und Buten aus der Gasphase, wobei die Adsorption von MSA geschwindigkeitshemmend sein soll. Im Gegensatz zu Modell 1 wird bei diesem Modell eine Gleichgewichtsadsorption postuliert.

$$O_2 + z \overset{K_{O_2}}{\rightleftharpoons} z...O_2$$

$$z...C_4H_2O_3 \overset{K_{MSA}}{\rightleftharpoons} z + C_4H_2O_3$$

$$C_4H_8 + n\ z...O_2 \xrightarrow{k} z...C_4H_2O_3 + \text{weitere Produkte} + (n-1)\ z$$

wobei: $K_i$ = Gleichgewichtsadsorptionskonstante

Für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten erhält man folgenden Ausdruck:

$$-r_B = \frac{k\ K_{O_2}\ c_{O_2}\ c_B}{1 + K_{O_2}\ c_{O_2} + K_{MSA}\ c_{MSA}}$$

bzw. wenn $c_{O_2}$ = const.: $-r_B = \frac{k_1\ c_B}{1 + k_2\ c_{MSA}}$

Modell 3: Langmuir-Adsorptionsmodell

Geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt: Reaktion zwischen adsorbiertem Buten und Sauerstoff aus der Gasphase

$$C_4H_8 + z \overset{K_B}{\rightleftharpoons} z...C_4H_8$$

$$m\ z...C_4H_8 + n\ O_2 \xrightarrow{k} \text{Produkte} + m\ z$$

Für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten läßt sich folgender Geschwindigkeitsansatz ableiten:

$$-r_B = \frac{k\ K_B\ c_B\ c_{O_2}}{1 + K_B\ c_B}$$

bzw. wenn $c_{O_2} = \text{const.}$: $-r_B = \frac{k_1\ c_B}{1 + k_2\ c_B}$ .

Modell 4: Langmuir-Adsoptionsmodell mit Produkthemmung durch Adsorption von MSA

Geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt: Reaktion zwischen adsorbiertem Buten und Sauerstoff aus der Gasphase

$$C_4H_8 + z \overset{K_B}{\rightleftharpoons} z...C_4H_8$$

$$z...MSA \overset{K_{MSA}}{\rightleftharpoons} MSA + z$$

$$m\ z...C_4H_8 + n\ O_2 \xrightarrow{k} z...MSA + \text{weitere Produkte} + (m-1)\ z$$

Für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten ergibt sich der Geschwindigkeitsansatz:

$$-r_B = \frac{k\ K_B\ c_B\ c_{O_2}}{1 + K_B\ c_B + K_{MSA}\ c_{MSA}}$$

bzw. wenn $c_{O_2} = \text{const.}$: $-r_B = \dfrac{k_1\ c_B}{1 + k_2\ c_B + k_3\ c_{MSA}}$ .

Modell 5: Langmuir-Hinshelwood-Adsorptionsmodell

Geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt: Reaktion zwischen adsorbiertem Sauerstoff und adsorbiertem Buten

$$O_2 + z \overset{K_{O_2}}{\rightleftharpoons} z...O_2$$

$$C_4H_8 + z \overset{K_B}{\rightleftharpoons} z...C_4H_8$$

$$n\ z...O_2 + z...C_4H_8 \xrightarrow{k} \text{Produkte} + (n+1)\ z$$

Für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten ergibt sich folgender Geschwindigkeitsansatz:

$$-r_B = \frac{k\ K_B\ K_{O_2}\ c_B\ c_{O_2}}{(1 + K_B\ c_B + K_{O_2}\ c_{O_2})^2}$$

bzw. wenn $c_{O_2}$ = const.: $-r_B = \frac{k_1\ c_B}{(1 + k_2\ c_B)^2}$ .

Modell 6: Langmuir-Hinshelwood-Adsorptionsmodell mit Produkthemmung durch Adsorption von MSA

Geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt: Reaktion zwischen adsorbiertem Sauerstoff und adsorbiertem Buten

$$O_2 + z \overset{K_{O_2}}{\rightleftharpoons} z...O_2$$

$$C_4H_8 + z \overset{K_B}{\rightleftharpoons} z...C_4H_8$$

$$z...MSA \overset{K_{MSA}}{\rightleftharpoons} MSA + z$$

$$n\ z...O_2 + z...C_4H_8 \xrightarrow{k} z...MSA + \text{weitere Produkte} + n\ z$$

Für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten erhält man den Geschwindigkeitsansatz:

$$-r_B = \frac{k\ K_B\ K_{O_2}\ c_B\ c_{O_2}}{(1 + K_B\ c_B + K_{O_2}\ c_{O_2} + K_{MSA}\ c_{MSA})^2}$$

bzw. wenn $c_{O_2} = \text{const.}$: $-r_B = \frac{k_1\ c_B}{(1 + k_2\ c_B + k_3\ c_{MSA})^2}$ .

Modell 7: Redoxmodell nach Mars und van Krevelen [32]

Geschwindigkeitsbestimmende Teilschritte: Die Reaktion zwischen Buten aus der Gasphase und dem Gittersauerstoff des Katalysators sowie die Reoxidation des Katalysators mit Luftsauerstoff

$$C_4H_8 + ol \xrightarrow{k_b} l + \text{Produkte}$$

$$l + n\,O_2 \xrightarrow{k_c} ol$$

mit: $l \triangleq$ katalytisch wirksame Spezies im reduzierten Zustand
$ol \triangleq$ katalytisch wirksame Spezies im oxidierten Zustand

Im Gleichgewichtszustand erhält man für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten folgenden Geschwindigkeitsansatz:

$$-r_B = \frac{k_b\, c_B}{1 + \dfrac{n\, k_b\, c_B}{k_c\, c_{O_2}}}$$

bzw. wenn $c_{O_2} = \text{const.}$: $-r_B = \dfrac{k_1\, c_B}{1 + k_2\, c_B}$ .

Modell 8: Redoxmodell unter Berücksichtigung der Chemisorption des Kohlenwasserstoffs [20]

Geschwindigkeitsbestimmende Teilschritte: Die Chemisorption von Buten, die Reaktion zwischen chemisorbiertem Buten und dem Gittersauerstoff des Katalysators sowie der Reoxidation des Katalysators mit Luftsauerstoff

$$C_4H_8 + V^{5+} \xrightarrow{k_a} (V^{4+}..(C_4H_8)^+)$$

$$(V^{4+}.....(C_4H_8)^+) + V^{5+} + 2\,n\,O^{2-} \xrightarrow{k_b} 2\,V^{4+} + \text{Produkte}$$

$$2\,V^{4+} + n\,O_2 \xrightarrow{k_c} 2\,V^{5+} + 2\,n\,O^{2-}$$

Im Gleichgewicht erhält man für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten folgenden Geschwindigkeitsansatz:

$$-r_B = \frac{k_a\,c_B}{1 + \frac{n\,k_a\,c_B}{k_c\,c_{O_2}}} \left(1 - \frac{k_a}{k_b}\,c_B\right)$$

bzw. wenn $c_{O_2} = \text{const.}$: $-r_B = \frac{k_1\,c_B}{1 + k_2\,c_B}\,(1 - k_3\,c_B)$ .

Die Modelle 1, 3 und 7 führen bei konstantem Sauerstoffpartialdruck rein formal zu gleichen kinetischen Ansätzen, so daß hier keine Diskriminierung des zugrundeliegenden Mechanismus möglich ist. Die Berechnung der kinetischen Konstanten $k_1$, $k_2$ bzw. $k_3$ wurde mit der nichtlinearen Regression nach einem von Bard [38] entwickelten Parameterschätzverfahren auf dem Großrechner TR 440 der Ruhr—Universität Bochum durchgeführt (zum Programmaufbau siehe Abschnitt 3.2.2).
Die Tabelle 15 zeigt die erhaltenen Konstanten mit ihren Standardabweichungen. Ein Wert von Null für eine Konstante gibt an, daß die Konstante gegen den festgelegten unteren Grenzwert Null "gelaufen" ist. Diese untere Grenze war notwendig, da negative Konstanten bei den zugrundegelegten Reaktionsmodellen physikalisch nicht möglich waren.

Die mit dem Parameterschätzprogramm erhaltenen Konstanten wichen jedoch stark von der zu erwartenden Arrhenius-Abhängigkeit ab. Die Ursache hierfür liegt darin, daß die geschätzten Konstanten sehr stark miteinander korreliert sind, da z.B. eine Erhöhung der Konstanten im Zähler ebenso eine Erhöhung der Konstanten im Nenner bewirkt, ohne daß die Kurvenanpassung signifikant schlechter geworden ist.

Deshalb wurden die Konstanten $k_1$ und $k_2$ für die Modelle 1, 3 und 7 nach Linearisierung der Modellgleichungen durch lineare Regression ermittelt, wobei durch die Auftragung der Kehrwerte der Reaktionsgeschwindigkeiten und der Partialdrucke eine Gewichtung vorgenommen wurde, die die Meßergebnisse bei kleinen Partialdrucken im Reaktor stärker berücksichtigte. Die so ermittelten Konstanten entsprachen der nach dem Arrheniusgesetz geforderten Temperaturabhängigkeit weit besser.

Unter Konstanthaltung der mit der linearen Regression berechneten Konstante $k_1$ sollte für die nichtlineare Regression mit dem Parameterschätzprogramm die Konstante $k_2$ den glei-

| Modell | Temp. | Konstante $k_1$ | s von $k_1$ | Konstante $k_2$ | s von $k_2$ | Konstante $k_3$ | s von $k_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,3,7 | 362 | 0,117286E+00 | 0,31835 E-01 | 0,373345E+03 | 0,136472E+03 | | |
| | 377 | 0,93726 E-01 | 0,681988E-02 | 0,121253E+03 | 0,165713E+02 | | |
| | 395 | 0,108737E+00 | 0,490836E-02 | 0,456522E+02 | 0,931335E+01 | | |
| 2 | 362 | 0,173801E+00 | 0,284279E+01 | 0,110230E+03 | 0,152618E+00 | | |
| | 377 | 0,182618E+00 | 0,489199E+01 | 0,110226E+03 | 0,254196E+00 | | |
| | 395 | 0,118676E+00 | 0,118168E-01 | 0,485418E+03 | 0,169133E+03 | | |
| 5 | 362 | 0,871886E-01 | 0,112637E-01 | 0,860136E+02 | 0,131035E+02 | | |
| | 377 | 0,835375E-01 | 0,441835E-02 | 0,396109E+02 | 0,369330E+01 | | |
| | 395 | 0,107309E+00 | 0,441800E-02 | 0,201365E+02 | 0,369230E+01 | | |
| 6 | 362 | 0,930502E-01 | 0,643857E-01 | 0,109997E+03 | 0,586104E+02 | 0,0 | 0,477038E+03 |
| | 377 | 0,794053E-01 | 0,606961E-01 | 0,464679E+02 | 0,319830E+02 | 0,0 | 0,572987E+03 |
| | 395 | 0,454594E+00 | 0,188007E+01 | 0,342983E+03 | 0,165447E+04 | 0,1E+04 | 0,171964E+05 |
| 4 | 362 | 0,257808E+00 | 0,642665E+00 | 0,397351E+03 | 0,11457 E+04 | 0,0 | 0,396891E+04 |
| | 377 | 0,164434E+00 | 0,236976E+00 | 0,218116E+03 | 0,361106E+03 | 0,0 | 0,234669E+04 |
| | 395 | 0,327612E-01 | 0,287949E+00 | 0,577504E+02 | 0,213320E+04 | 0,0 | 0,257406E+05 |
| 8 | 362 | 0,831456E-01 | 0,242372E-01 | 0,138621E+03 | 0,121548E+03 | 0,264882E+02 | 0,148850E+02 |
| | 377 | 0,905737E-01 | 0,159540E-01 | 0,103937E+03 | 0,797875E+02 | 0,427734E+01 | 0,197317E+02 |
| | 395 | 0,220034E-01 | 0,193153E+01 | 0,608585E+03 | 0,104783E+06 | 0,0 | 0,869096E+04 |
| 1,3,7 | 362 | 0,0621 | $k_1$ aus | 0,149065E+03 | 0,145466E+02 | | |
| | 377 | 0,0858 | linearer Regression | 0,102614E+03 | 0,325461E+01 | | |
| | 395 | 0,1238 | vorgegeben | 0,740043E+02 | 0,278655E+01 | | |
| 1,3,7 | 362 | 0,0621 | | 0,124052E+03 | | | |
| | 377 | 0,0858 | lineare Regression | 0,99565 E+02 | | | |
| | 395 | 0,1238 | | 0,80631 E+02 | | | |

chen Wert annehmen wie im Falle der linearen Regression. Aus Tabelle 15 ist zu ersehen, daß die Übereinstimmung bei Temperaturen von 377 und 395°C gut ist, während bei 362°C die Abweichung zwischen beiden Konstanten etwas größer ist.

Als Kriterium für die Modelldiskriminierung wurde ein F-Test gewählt, wobei die Varianzen zwischen gemessenen und berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten miteinander verglichen wurden. Hierbei wurde die Hypothese $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ gegen die Alternative $\sigma_1^2 > \sigma_2^2$ für Normalverteilungen unter Berücksichtigung unabhängiger Stichproben, wobei in diesem Fall die Stichprobe die Zahl der Meßpunkte darstellt, getestet. Im folgenden sind die einer Tabelle entnommenen Werte [37] für ein Signifikanzlevel $\alpha$ von 5 und 1% angegeben.

$v_o = s_1^2 : s_2^2$ ($s_i^2$ ist die Varianz der Stichprobe, während $\sigma_i^2$ die Varianz der Gesamtheit darstellt)

| Freiheitsgrade | F | |
|---|---|---|
| | $\alpha$ = 5% | $\alpha$ = 1% |
| (10,10) | 2,98 | 4,85 |
| (10,9) | 3,14 | 5,26 |
| (8,8) | 3,44 | 6,03 |
| (8,7) | 3,73 | 6,84 |

$v_o \leq F$ Hypothese angenommen
$v_o > F$ Hypothese verworfen

In der Tabelle 16 sind die Varianzen der einzelnen Kurvenanpassungen für die Modelle 1 bis 8 bei drei Reaktionstemperaturen aufgelistet. Die geringsten Varianzen bei allen drei Temperaturen ergaben die Modelle 1, 3, 5 und 7, wobei diese Modelle bei konstantem Sauerstoffpartialdruck formal nicht zu unter-

scheiden waren. Eine weitere Diskriminierung war deshalb nur bei variablem Sauerstoffpartialdruck möglich. In den Modellen 3 und 5 ist nämlich die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten bei kleinen Butenpartialdrucken im Reaktor fast direkt proportional dem Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase, während bei den Modellen 1 und 7 die Butenverbrauchsgeschwindigkeit unter diesen Bedingungen weitgehend unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck sein sollte. Deshalb wurden noch weitere Meßpunkte bei geringerem Sauerstoffpartialdruck und kleinen Butenpartialdrucken im Reaktor zur Modelldiskriminierung herangezogen. Die gemessenen Verbrauchsgeschwindigkeiten von Buten bei einer Reaktionstemperatur von 362°C (Tabelle 17) zeigen, daß das Reaktionsmodell 1, bzw. das mit diesem rein formal identische Modell 7 die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten [illegible] wiedergibt.

Die Varianzen der Kurvenanpassungen aller übrigen Modelle wurden gegen diese beiden Modelle bei einer Signifikanzzahl von 5% getestet. Der Tabelle 16 ist zu entnehmen, daß das Modell 2 bei 395°C, das Modell 6 bei 362°C und das Modell 8 bei 362 sowie 377°C keine signifikant schlechteren Kurvenanpassungen ergaben.

Tabelle 16: F-Test für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten bei konstantem Sauerstoffpartialdruck

| Modell | Temp. | $s_1^2$ | $s_2^2$ | $\nu_0$ | $c_{\alpha=1}$ | Hypothese |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,3,7 | 362 | | 9,7551482E-10 | | | |
| | 377 | | 3,0936694E-10 | | | |
| | 395 | | 1,6428523E-10 | | | |
| 2 | 362 | 1,8553763E-06 | | 1903,8974 | 4,85 | verworfen |
| | 377 | 1,7255022E-06 | | 5575,9746 | 6,03 | verworfen |
| | 395 | 3,3747858E-10 | | 2,0542235 | 6,03 | angenommen |
| 5 | 362 | 7,3135468E-10 | | 0,7504808 | 4,85 | angenommen |
| | 377 | 3,1616432E-10 | | 1,0219719 | 6,03 | angenommen |
| | 395 | 1,6653490E-10 | | 1,0136937 | 6,03 | angenommen |
| 6 | 362 | 2,1595947E-09 | | 2,2160717 | 5,26 | angenommen |
| | 377 | 3,8050577E-09 | | 12,299497 | 6,84 | verworfen |
| | 395 | 1,2233968E-07 | | 744,67852 | 6,84 | verworfen |
| 4 | 362 | 7,5969141E-08 | | 77,955860 | 5,26 | verworfen |
| | 377 | 1,30103 E-08 | | 42,054589 | 6,84 | verworfen |
| | 395 | 1,5103522E-07 | | 919,34753 | 6,84 | verworfen |
| 1,3,7 | 362 | 1,6603905E-09 | $k_1$ aus | 1,7020659 | 4,85 | angenommen |
| | 377 | 3,2866826E-10 | linearer Re- | 1,0623897 | 6,03 | angenommen |
| | 395 | 2,858294 E-10 | gression vorge- | 1,7398363 | 6,03 | angenommen |
| | | | geben | | | |
| 8 | 362 | 8,2926375E-10 | | 0,8509504 | 5,26 | angenommen |
| | 377 | 3,5153625E-10 | | 1,1357468 | 6,84 | angenommen |
| | 395 | 2,6279475E-07 | | 1599,6249 | 6,84 | verworfen |

Tabelle 17: Experimente bei variablem Sauerstoffpartialdruck für die Oxidation von Buten - Vergleich von Messung und Berechnung für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten

| T [°C] | $p_{O_2}$ [bar] | $p_B\ 10^2$ [bar] | $p_{BD}\ 10^4$ [bar] | $-r_B\ 10^5$ [mol/h $g_{Kat}$] gemessen | $-r_B\ 10^5$ [mol/h $g_{Kat}$] berechnet* | Abweichung [%] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 362 | 0,20 | 0,10 | 0,52 | 5,20 | 5,20 | 0 |
| | 0,15 | 0,10 | 0,54 | 5,09 | 5,02 | 1,4 |
| 377 | 0,20 | 0,63 | 3,34 | 33,13 | 33,08 | 0,2 |
| | 0,15 | 0,67 | 3,58 | 30,39 | 30,21 | 0,6 |
| | 0,10 | 0,74 | 3,48 | 24,07 | 25,43 | -5,3 |
| 395 | 0,20 | 0,58 | 2,69 | 48,76 | 49,84 | -2,2 |
| | 0,15 | 0,62 | 2,90 | 45,26 | 46,66 | -3,0 |
| | 0,12 | 0,65 | 2,97 | 41,53 | 43,33 | -4,2 |

* berechnet nach der Gleichung (1) des Abschnitts 7.3

Das Modell 5 lieferte bei allen drei Temperaturen gleich gute und zum Teil eine bessere Anpassung, wurde aber aus bereits erwähnten Gründen verworfen.
Auch eine Erhöhung des Signifikanzniveaus auf 99% führte zu den gleichen Ergebnissen der Modellunterscheidung.

Die Modelldiskriminierung für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten hat also ergeben, daß das Redoxmodell nach Mars und van Krevelen [32] bzw. das rein formal damit identische "Steady-State-Adsorptionsmodell" von Shelstad et al. [56] die gemessenen Geschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei allen Temperaturen am besten beschreibt. Da die erwähnten Unter-

suchungen von Haber [24] sowie ESR-Untersuchungen von Nakamura [7] lediglich auf das Redoxmodell zutreffen, wurde dieses Modell auch zur Beschreibung der Bildungsgeschwindigkeiten der entstehenden Reaktionsprodukte herangezogen. Auch der Oxidation von Butadien wurde dieses Redoxmodell zugrundegelegt, da auch die Verbrauchsgeschwindigkeit von Butadien mit diesem Modell beschrieben werden kann, wie in einem späteren Abschnitt noch näher gezeigt wird.

Wenn im folgenden vom Redoxmodell nach Mars und van Krevelen [32] die Rede ist, ist zu beachten, daß aber auch das Adsorptionsmodell nach Shelstad et al. [56] rein formal von diesem nicht zu unterscheiden ist.

## 7.2 Kinetische Beschreibung der in homogener Phase ablaufenden Reaktionen

Da die Polymerisations- und/oder Diels-Alder-Reaktionen reaktiver Spezies im Gegensatz zu den eigentlichen Oxidationsreaktionen nicht auf der Katalysatoroberfläche, sondern in der Gasphase ablaufen, lassen sich diese Reaktionen nicht mit dem Redoxmodell von Mars und van Krevelen [32] beschreiben, so daß ein anderes Reaktionsmodell angenommen werden mußte. In Anbetracht dessen, daß nicht ermittelt werden konnte, welche Reaktionen im einzelnen alle abliefen, wurde ein formalkinetischer Ansatz für eine quantitative Erfassung dieser in homogener Phase ablaufenden Reaktionen gewählt. Als besonders reaktive Zwischenstufen sind - wie bereits schon beschrieben - Butadien, Crotonaldehyd und Furan bekannt, während Buten ohne Katalysator nicht umgesetzt wurde, wie den Vorversuchen zu entnehmen ist.

Bei der Oxidation von Butadien war die Konzentration an Crotonaldehyd und Furan verglichen mit der Butadienkonzentration im Reaktor nur so gering, daß von diesen lediglich die Butadien-

konzentration berücksichtigt wurde. Eine Auftragung der Bildungsgeschwindigkeit der in der Gasphase gebildeten Produkte gegen die Butadienkonzentration im Reaktor zeigt die Abbildung 24. Daraus ist zu ersehen, daß diese Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Reaktionstemperatur von 362°C relativ stark streuen, während bei 377 und 395°C eine nahezu lineare Abhängigkeit zu beobachten ist. Deshalb wurden die Geschwindigkeiten dieser in homogener Phase gebildeten Reaktionsprodukte in erster Näherung mit einer Reaktion 1. Ordnung bezogen auf den Butadienpartialdruck im Reaktor korreliert:

$$r_{N_G} = k_i^+ \cdot p_{BD} \quad .$$

Durch lineare Regression konnten die in Tabelle 18 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten und deren Vertrauensbereiche (95%) bei 362, 377 und 395°C bestimmt werden.

Tabelle 18: Geschwindigkeitskonstanten der in homogener Phase ablaufenden Reaktionen

| Reaktionstemp. °C | $k_i^+$ 100 mol/h $cm^3_{Reaktorvol.}$ bar |
|---|---|
| 362 | 0,096 ± 0,025 |
| 377 | 0,177 ± 0,024 |
| 395 | 0,227 ± 0,016 |

Während bei heterogenen Reaktionen die Geschwindigkeitskonstanten auf die Masse bzw. das Volumen oder die Oberfläche des Katalysators bezogen werden, müssen homogene Reaktionen auf das freie Reaktorvolumen bezogen werden. Deshalb wurde für deren Berechnung die Dimension $k_i^+$ [mol/h $cm^3_{Reaktorvol.}$ bar] gewählt.

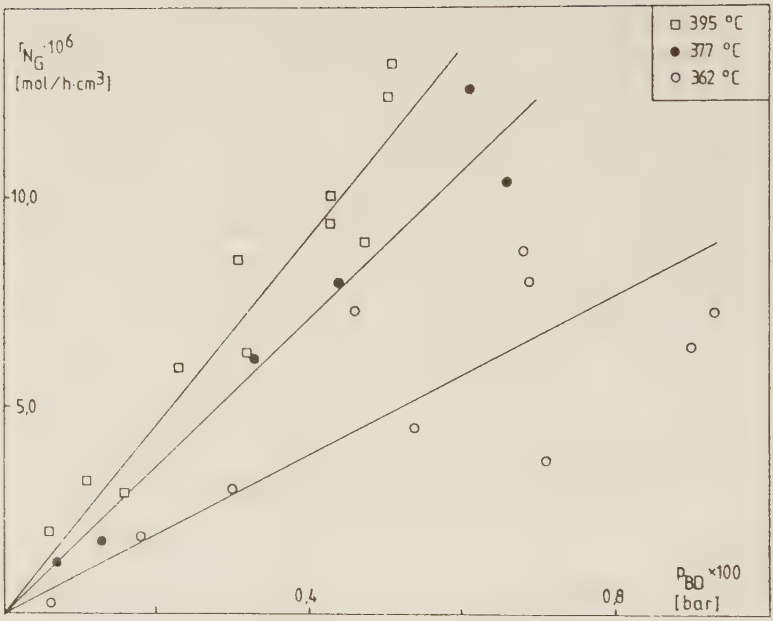



Abb. 24: Bildungsgeschwindigkeit der in homogener Phase gebildeten Nebenprodukte in Abhängigkeit vom Butadienpartialdruck im Reaktor

## 7.3 Anwendung des Redoxmodells auf die Einzelschritte des vorliegenden Reaktionsnetzwerkes

Das Redoxmodell nach Mars und van Krevelen [32] bzw. das damit formal identische "Steady-State-Adsorptionsmodell" nach Shelstad et al. [56] kann auch auf komplexe Reaktionssysteme angewendet werden, wie von Hertwig et al. [57] gezeigt wurde. Während bei der katalysierten Oxidation von Buten die jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Butenpartialdruck mit zunehmendem Butenpartialdruck durch die Reoxidation des Katalysators inhibiert werden, haben die Meßergebnisse der katalytischen Oxidation von Butadien gezeigt, daß die Bildung von $CO_2$ im Gegensatz zur Bildung von CO ebenso wie die homogen ablaufenden Reaktionen vom Oxidationszustand und damit auch von der Reoxidation des Katalysators unabhängig sind.

Das zugrundegelegte Redoxmodell geht von folgenden Annahmen aus:

- Zahl der aktiven Zentren konstant
- keine Rückreaktion
- sehr schnelle Desorption der Reaktionsprodukte.

Der Redoxmechanismus besteht - wie bereits beschrieben - aus zwei Teilschritten, und zwar aus der zu den Reaktionsprodukten führenden Reaktion und der Reoxidation des Katalysators mit Luftsauerstoff. Bei komplexen Reaktionen laufen dagegen mehrere Reaktionen simultan ab, so daß der erste Teilschritt im Redoxmechanismus aus mehreren Reaktionen besteht. Bei der Oxidation von Buten und Butadien sind dies unter Zugrundelegung des in Abschnitt 6.6 beschriebenen Reaktionsschemas folgende Reaktionsschritte:

$$C_4H_8 + ol \xrightarrow{1} C_4H_6 \qquad + l$$

$$C_4H_8 + ol \xrightarrow{2} CO \qquad + l$$

$$C_4H_8 + ol \xrightarrow{3} CO_2 \qquad + l$$

$$C_4H_6 + ol \xrightarrow{4} (C_4H_4O + C_4H_2O_3) + 1$$
$$C_4H_6 + ol \xrightarrow{5} N_K + 1$$
$$C_4H_6 + ol \xrightarrow{6} CO + 1$$

mit: 1 = katalytisch wirksame Spezies im reduzierten Zustand
ol = katalytisch wirksame Spezies im oxidierten Zustand

Die in der Gasphase gebildeten Nebenprodukte ($N_G$) sowie $CO_2$ aus der Oxidation von Butadien sind - wie bereits erwähnt - von der Reoxidation des Katalysators unabhängig und können mit jeweils einer Reaktion pseudo-erster Ordnung bezüglich des Butadienpartialdrucks beschrieben werden:

$$C_4H_6 \xrightarrow{7} CO_2$$
$$C_4H_6 \xrightarrow{8} N_G$$

Die reduzierten Katalysatorteilchen werden mit Luftsauerstoff nach der Gleichung

$$1 + O_2 \xrightarrow{9} ol$$

reoxidiert. Unter Annahme der Quasistationarität der Katalysatorteilchen

$$r_1 = d\,c_1/dt = -r_9 + r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6 = 0$$

mit: $c_1 + c_{ol} = 1$

läßt sich $c_{ol}$ als Funktion der Buten-, Butadien- und Sauerstoffkonzentration ableiten:

$$c_{ol} = \frac{1}{1 + \dfrac{(k_1+k_2+k_3)c_B + (k_4+k_5+k_6)c_{BO}}{k_{O_2}\,c_{O_2}}}$$

bzw. nach dem idealen Gasgesetz:

$$p_{ol} = \frac{1}{1 + \frac{(k_1+k_2+k_3)p_B + (k_4+k_5+k_6)p_{BD}}{k_{o_2}\ p_{o_2}}}$$

Für die jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten erhält man also folgende kinetische Ansätze:

$$-r_B = (k_1+k_2+k_3)\ p_B/X \qquad (1)$$

$$r_{BD} = [(k_1\ p_B - (k_4+k_5+k_6)p_{BD})/X] - (k_7+k_8)\ p_{BD} \qquad (2)$$

$$r_{F+MSA} = k_4\ p_{BD}/\ X \qquad (3)$$

$$r_{N_k} = k_5\ p_{BD}/\ X \qquad (4)$$

$$r_{CO} = (k_2\ p_B + k_6\ p_{BD})/\ X \qquad (5)$$

$$r_{CO_2} = (k_3\ p_B/\ X) + k_7\ p_{BD} \qquad (6)$$

$$r_{N_G} = k_8\ p_{BD} \qquad (7)$$

mit $X = 1 + \frac{(k_1+k_2+k_3)\ p_B + (k_4+k_5+k_6)\ p_{BD}}{k_{o_2}\ p_{o_2}}$

## 7.4 Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der scheinbaren Aktivierungsenergien

Die Geschwindigkeitskonstante $k_o$ für die Oxidation des Katalysators wurde mittels Gleichung (1) unter Vernachlässigung des Gliedes $(k_4+k_5+k_6)\ p_{BD}$, das sehr viel kleiner als $(k_1+k_2+k_3)\ p_B$ ist, nach Linearisierung der Gleichung durch lineare Regression bestimmt. Unter Verwendung von $k_o$ wurden die Geschwindigkeitskonstanten $k_1$ bis $k_6$ mit dem bereits beschriebenen Parameterschätzprogramm geschätzt, während die Konstanten $k_7$ und $k_8$ wieder durch lineare Regression ermittelt werden konnten.

Die beim Einsatz des Zwischenproduktes Butadien erhaltenen kine-

tischen Parameter $k_6$ und $k_7$ für die Bildungsgeschwindigkeit von CO sowie $CO_2$ wurden bei der Bestimmung der Konstanten $k_2$ und $k_3$ - ausgehend von Buten - zugrundegelegt. Die Konstante $k_1$ für die Bildungsgeschwindigkeit von Butadien aus Buten wurde durch Subtraktion der Konstanten $k_2$ und $k_3$ von der Konstanten $(k_1+k_2+k_3)$ für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten ermittelt.

Die kinetischen Parameter der Gleichungen (1) bis (7) sind in Tabelle 19 zusammengestellt. Unter Zugrundelegung dieser Konstanten lassen sich durch eine lineare Regression von $\ln k$ gegen $1/T$ nach dem Arrheniusgesetz scheinbare Aktivierungsenergien und praeexponentielle Faktoren bestimmen.

In den Abbildungen 25 bis 27 sind die erhaltenen Ausgleichsgeraden zusammen mit den Konstanten und deren Standardabweichungen bzw. Vertrauensbereichen graphisch dargestellt.

Lediglich für die Konstante $k_8$ der Gleichung (7) erschien eine Berechnung von $k_8^o$ und $E_{A,8}$ wegen der Streuung der Daten nicht gerechtfertigt.

Tabelle 19: Kinetische Parameter der Buten- bzw. Butadien-Oxidation

| | Geschwindigkeitskonstanten* $k_i \; 10^2$ | | | praeexponentieller Faktor* | scheinbare Aktivierungsenergie |
|---|---|---|---|---|---|
| | 362°C | 377°C | 395°C | $k_i^o$ | $E_{A,i}$ [kJ/mol] |
| $k_o$ | 0,251 | 0,431 | 0,766 | $1,52\ 10^7$ | 118,9 |
| $k_1$ | 4,48±0,68 | 6,57±0,24 | 9,33±0,27 | $1,20\ 10^5$ | 78,1 |
| $k_2$ | 0,66±0,09 | 1,02±0,05 | 2,11±0,03 | $1,07\ 10^8$ | 124,3 |
| $k_3$ | 0,67±0,02 | 1,06±0,05 | 1,45±0,04 | $3,83\ 10^4$ | 82,0 |
| $k_4$ | 1,13±0,15 | 2,42±0,24 | 4,40±0,16 | $9,05\ 10^9$ | 144,5 |
| $k_5$ | 0,22±0,03 | 0,29±0,05 | 0,38±0,02 | $1,36\ 10^2$ | 58,2 |
| $k_6$ | 0,66±0,05 | 1,25±0,07 | 2,11±0,06 | $9,97\ 10^7$ | 123,6 |
| $k_7$ | 0,72±0,03 | 0,94±0,06 | 1,22±0,04 | $3,02\ 10^2$ | 56,2 |
| $k_8^+$ | 0,096±0,025 | 0,177±0,024 | 0,227±0,016 | **) | **) |

*) Dimensionen

vgl. Abschnitt "Symbolverzeichnis"

Abweichungen

$k_1$ bis $k_6$ : Standardabweichung

$k_7$ bis $k_8^+$ : Vertrauensbereich von 95 %

**) wegen der Streuung der Daten erschien eine Berechnung von $k_8^o$ und $E_{A,8}$ nicht gerechtfertigt.

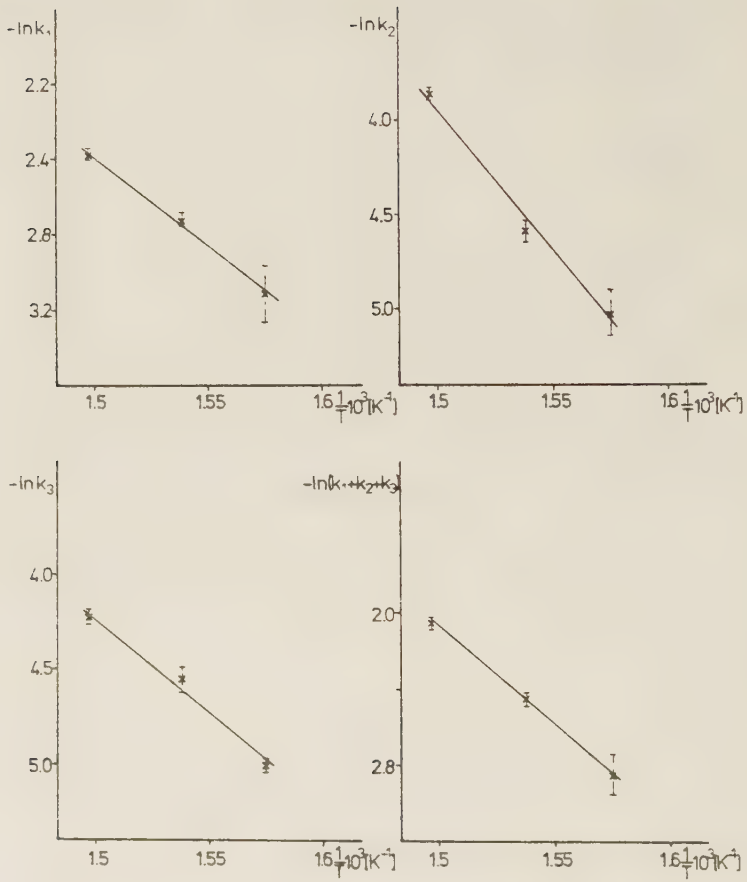



Abb. 25: Scheinbare Aktivierungsenergien der Reaktionsschritte bei der Oxidation von Buten

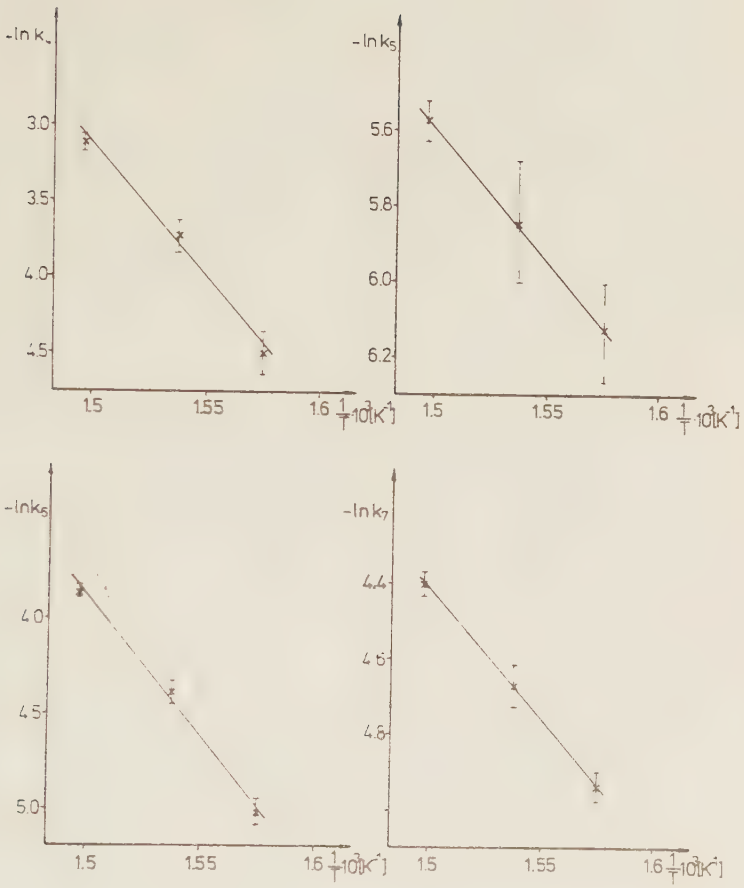



Abb. 26: Scheinbare Aktivierungsenergien der Reaktionsschritte bei der Oxidation von Butadien

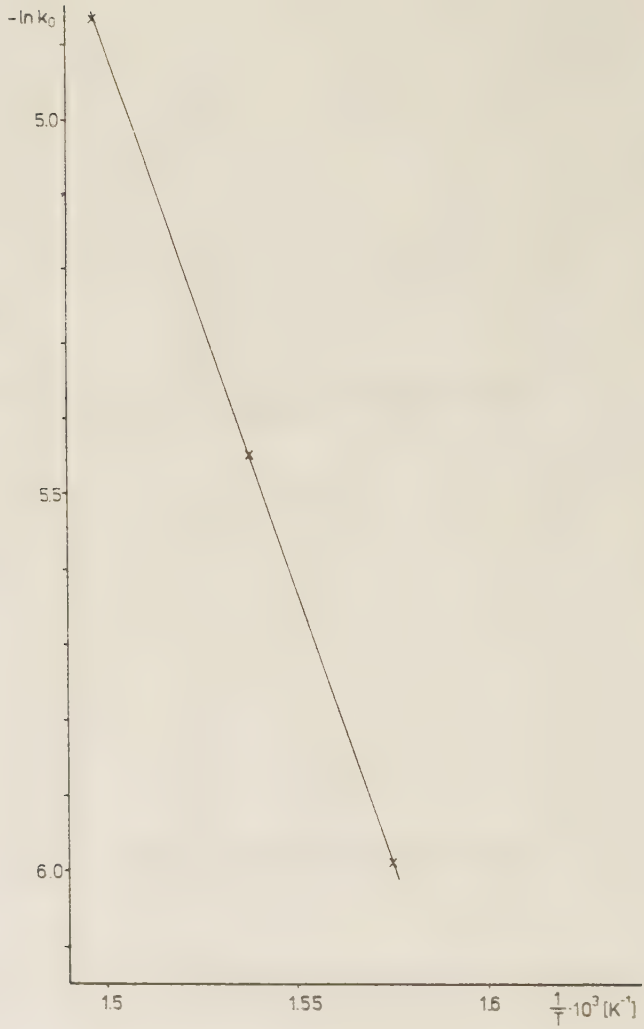



Abb. 27: Scheinbare Aktivierungsenergie für die Reoxidation des Katalysators

## 8. Reaktionstechnische Berechnungen der Oxidation von Buten sowie Butadien

Die im Kreislaufreaktor ermittelte Kinetik der Oxidation von Buten und Butadien dient neben Hinweisen zum Reaktionsmechanismus hauptsächlich zur Reaktorauslegung sowie zur Vorausberechnung von Produktverteilungen unter vorgegebenen Reaktionsbedingungen. Neben Produktverteilungen im Kreislaufreaktor, deren Berechnung in einer früheren Arbeit [58] bereits beschrieben wurde, können unter Verwendung eines geeigneten Integrationsprogramms auch Temperatur- und Konzentrationsprofile bzw. erzielbare Umsätze und Produktverteilungen für den katalytischen Festbettreaktor berechnet werden. Um die mathematische Behandlung hierbei zu vereinfachen, wird die Katalysatorschüttung (Katalysator plus Reaktionsgas) vielfach als pseudo-homogen angesehen; dies ist jedoch nur dann zulässig, wenn am bzw. im Katalysatorkorn keine Temperatur- und/oder Konzentrationsgradienten auftreten. Für den Fall, daß diese Voraussetzungen nicht gegeben sind, müssen Katalysatorpellets und Reaktionsgas gesondert bilanziert werden.

Solange das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Wärmeerzeugung bzw. -verbrauch und effektiver radialer Wärmeleitung klein ist, können radiale Temperatur- und Konzentrationsgradienten im Rohr vernachlässigt werden (eindimensionales Reaktormodell). Treten dagegen radiale Gradienten auf, müssen diese bei der Modellierung neben den Gradienten in axialer Richtung ebenfalls berücksichtigt werden (zweidimensionales Reaktormodell).
Neben der Massen- und der Energiebilanz muß auch die Impulsbilanz dann herangezogen werden, wenn der Druckabfall der Katalysatorschüttung groß ist, was beispielsweise bei hohen Reynoldszahlen und/oder langen Schüttschichten der Fall ist.

Die Vorausberechnung von Produktverteilungen in einem katalytischen Festbettreaktor soll den Einfluß von Temperatur und Eingangskonzentration auf die Selektivität der Reaktion auf-

zeigen. Sie kann unter polytroper oder isothermer Reaktionsführung erfolgen, obwohl ein isothermes Reaktorverhalten praktisch nicht möglich ist. Eine adiabatische Reaktionsführung würde ohne Zwischenkühlung bei stark exothermen Reaktionen infolge der hohen Reaktionsenthalpien zu einem "Durchgehen" des Reaktors führen.

## 8.1 Isotherme Reaktionsführung

Ein isothermes Reaktorverhalten ließe sich bei stark exothermen Reaktionen wie der Oxidation von Buten bzw. Butadien nur bei niedrigem Umsatz erreichen. Trotzdem wurden reaktionstechnische Berechnungen der Oxidation von Buten bzw. Butadien mit Luftsauerstoff unter isothermen Betriebsbedingungen auch bei nahezu vollständigem Umsatz durchgeführt, um den Einfluß des Eingangspartialdrucks von Buten bzw. Butadien sowie der Reaktionstemperatur auf die Ausbeute an MSA zu untersuchen. Dazu wurden die Massenbilanzen der einzelnen an der Reaktion beteiligten Spezies unter Anwendung eines pseudohomogenen, eindimensionalen Reaktormodells über die Reaktorlänge integriert. Unter üblichen Bedingungen ($L/d_p > 50$) kann dabei insbesondere bei hohen Reynoldszahlen die effektive Diffusion in axialer Richtung gegenüber der Konvektion vernachlässigt werden.

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen kinetischen Gleichungen werden dimensionslos gemacht, indem auf die Eingangsbedingungen bezogen wird. Dabei können die in homogener Phase gebildeten Nebenprodukte im Festbettreaktor aufgrund des relativ geringen Leerraumanteils verglichen mit der Katalysatormasse vernachlässigt werden, wie eine Vorausberechnung von Produktverteilungen für die Oxidation von Butadien gezeigt hatte [58]. Somit ergeben sich für die jeweils ablaufenden Reaktionen folgende Bilanzgleichungen:

$$\frac{dc_i^*}{dz^*} = \frac{L}{u^o} r_i(c_i^*) \cdot \rho_B \qquad i = 1,\ldots,6$$

$c_i^* = c_i/c_i^o$ und $z^* = z/L$

$r_i$ = äquivalente Reaktionsgeschwindigkeit

Randbedingungen

am Reaktoreintritt $z = 0$ und $c_i = c_i^o$

Die numerische Berechnung der Konzentrationsprofile erfolgte mit dem Rechenprogramm PROB 3 [59] , wobei die notwendigen Integrationen mit dem Bibliotheksprogramm PRIAPS des Rechenzentrums der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt wurden. Als Variable für die Reaktorberechnung wurde neben der Reaktoreintrittstemperatur die Eingangskonzentration an Buten sowie Butadien und die modifizierte Verweilzeit $\tau = L/u^o$ des Reaktionsgases im Reaktor gewählt. Letztere wurden so festgelegt, daß weitgehend vollständiger Umsatz des eingesetzten Kohlenwasserstoffs erzielt wurde.
Die für sowohl Buten als auch Butadien als Einsatz erhaltenen Produktverteilungen am Reaktorende für die Reaktionstemperaturen 362, 377 und 395°C mit den Eingangskonzentrationen von 0.5, 1.0 und 1.5 Vol% Buten bzw. Butadien sind der Tabelle 20 zu entnehmen. Darüber hinaus wurden zum Vergleich auch für eine Reaktion pseudo-erster Ordnung bezüglich der Kohlenwasserstoffkonzentration, wie sie von Varma und Saraf [22] für die Oxidation von Buten angenommen wurde, Berechnungen durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, daß sowohl bei der Oxidation von Buten als auch bei der Oxidation von Butadien die Ausbeute bzw. Selektivität an MSA mit zunehmender Buten bzw. Butadieneingangskonzentration erniedrigt wird. Bei zunehmender Reaktortemperatur wird jedoch der Einfluß der Eingangskonzentration auf die Selektivität an MSA geringer. Eine Extrapolation der kinetischen

Tabelle 20: Ergebnisse der Reaktorberechnung für die Oxidation von Buten sowie Butadien bei isothermer Fahrweise

Reaktormodell: pseudohomogen, eindimensional, isotherm
Eingangskonzentration von Buten sowie Butadien: 0.5, 1.0, 1.5 Vol%
Verweilzeit $\tau = L/u_o$ : 10.0, 7.5, 5.0 s
Reaktortemperatur: 362, 377, 395°C
Anzahl der Integrationen: 420

Reaktortemperatur: 362°C , Verweilzeit: 10.0 s

| $X_B^o$ 100 | $A_B$ | $A_{BD}$ | $A_{F+MSA}$ | $A_{N_k}$ | $A_{CO}/4$ | $A_{CO_2}/4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.5 | 0.0 | 0.0050 | 0.3080 | 0.0611 | 0.2922 | 0.3337 |
| 1.0 | 0.0 | 0.0072 | 0.2962 | 0.0588 | 0.2854 | 0.3524 |
| 1.5 | 0.0 | 0.0102 | 0.2849 | 0.0565 | 0.2789 | 0.3695 |

Reaktortemperatur: 377°C , Verweilzeit: 7.5 s

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.5 | 0.0 | 0.0006 | 0.3652 | 0.0446 | 0.3039 | 0.2857 |
| 1.0 | 0.0 | 0.0010 | 0.3554 | 0.0434 | 0.2989 | 0.3013 |
| 1.5 | 0.0 | 0.0015 | 0.3461 | 0.0422 | 0.2941 | 0.3161 |

Reaktortemperatur: 395°C , Verweilzeit: 5.0 s

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.5 | 0.0 | 0.0002 | 0.3837 | 0.0337 | 0.3491 | 0.2332 |
| 1.0 | 0.0 | 0.0003 | 0.3764 | 0.0330 | 0.3456 | 0.2447 |
| 1.5 | 0.0 | 0.0005 | 0.3693 | 0.0324 | 0.3422 | 0.2555 |

zum Vergleich: Reaktion pseudo-erster Ordnung

| T °C | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 362 | 0.0 | 0.0034 | 0.3203 | 0.0636 | 0.2994 | 0.3133 |
| 377 | 0.0 | 0.0004 | 0.3756 | 0.0458 | 0.3092 | 0.2690 |
| 395 | 0.0 | 0.0002 | 0.3914 | 0.0344 | 0.3528 | 0.2213 |

Oxidation von Butadien (Fortsetzung von Tabelle 20)

Reaktortemperatur: 362°C , Verweilzeit: 10.0 s

| $X^{o}_{BD}$ 100 | $A_{BD}$ | $A_{F+MSA}$ | $A_{N_k}$ | $A_{CO}/4$ | $A_{CO_2}/4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.5 | 0.0027 | 0.4048 | 0.0803 | 0.2346 | 0.2776 |
| 1.0 | 0.0031 | 0.3948 | 0.0783 | 0.2287 | 0.2950 |
| 1.5 | 0.0036 | 0.3853 | 0.0765 | 0.2233 | 0.3114 |

Reaktortemperatur: 377°C , Verweilzeit: 7.5 s

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.5 | 0.0003 | 0.4843 | 0.0591 | 0.2470 | 0.2094 |
| 1.0 | 0.0003 | 0.4742 | 0.0579 | 0.2419 | 0.2257 |
| 1.5 | 0.0004 | 0.4647 | 0.0567 | 0.2370 | 0.2412 |

Reaktortemperatur: 395°C , Verweilzeit: 5.0 s

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.5 | 0.0001 | 0.5321 | 0.0467 | 0.2559 | 0.1651 |
| 1.0 | 0.0001 | 0.5235 | 0.0460 | 0.2518 | 0.1787 |
| 1.5 | 0.0001 | 0.5152 | 0.0452 | 0.2478 | 0.1916 |

zum Vergleich: Reaktion pseudo-erster Ordnung

| T °C | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 362 | 0.0024 | 0.4155 | 0.0824 | 0.2408 | 0.2589 |
| 377 | 0.0002 | 0.4949 | 0.0604 | 0.2524 | 0.1920 |
| 395 | 0.0001 | 0.5411 | 0.0475 | 0.2603 | 0.1510 |

$X_i$ Molenbruch

$A_i$ Ausbeute Mol%

Parameter auf eine Reaktionstemperatur von 450°C, die in großtechnischen Anlagen vielfach als Reaktoreintrittstemperatur gewählt wird, führt dazu, daß der Einfluß der Eingangskonzentration auf die Ausbeute bzw. Selektivität an MSA bei dieser und einer höheren Reaktortemperatur so gering ist, daß er in guter Näherung vernachlässigt werden kann, wie der Tabelle 21 zu entnehmen ist.

## 8.2 Polytrope Reaktionsführung

Treten im Reaktor infolge der hohen Reaktionsenthalpien einzelner Reaktionsschritte Temperaturgradienten auf, muß die entstandene Wärmemenge abgeführt werden, um Überhitzungen des Katalysators zu vermeiden. Bei der polytropen Reaktionsführung erfolgt die Wärmeabfuhr über die Reaktorwand. Da bei Oxidationsreaktionen radiale Temperatur- und somit auch radiale Konzentrationsgradienten in den meisten Fällen nicht zu vermeiden sind, muß für die Reaktormodellierung der Oxidation von Buten zu MSA ein zweidimensionales, pseudohomogenes Reaktormodell angenommen werden. Dazu werden neben den kinetischen Konstanten noch effektive Diffusions- und Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten für die Katalysatorschüttung benötigt. Um die entsprechenden Koeffizienten dimensionslos zu machen, werden im allgemeinen die dimensionslosen Kenngrößen $Pe_{h,r}$ und $Pe_{m,r}$ für die effektive radiale Diffusion und $Bi_w$ für den Wärmeübergang an der Reaktorwand verwendet. Für Reynoldszahlen $Re_p \geq 200$ betragen die Pecletzahlen $Pe_{h,r}$ sowie $Pe_{m,r}$ jeweils etwa 10 [60]. Diese Transportparameter sind jedoch mit gewissen Ungenauigkeiten behaftet, auf die die Reaktormodelle unter Umständen sehr empfindlich reagieren können (parametrische Sensitivität).
Für die Massen- und die Energiebilanz ergeben sich unter Anwendung dieses Reaktormodells für ein differentielles Volumenelement folgende Bilanzgleichungen:

Tabelle 21: Ergebnisse der Reaktorberechnung für die Oxidation von Buten sowie Butadien bei einer Temperatur von 450°C

Reaktormodell [59]: pseudohomogen, eindimensional, isotherm, isobar
Eingangskonzentration von Buten sowie Butadien: 0.5, 1.0, 1.5 Vol%
Verweilzeit: $\tau = L/u_o$ : 1.0 s
Reaktortemperatur: 450°C
Anzahl der Integrationen: 420

Oxidation von Buten

| $X_B^o$ 100 | $A_B$ | $A_{BD}$ | $A_{F+MSA}$ | $A_{N_k}$ | $A_{CO}/4$ | $A_{CO_2}/4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.5 | 0.0 | 0.0001 | 0.4255 | 0.0107 | 0.4155 | 0.1482 |
| 1.0 | 0.0 | 0.0002 | 0.4227 | 0.0107 | 0.4145 | 0.1519 |
| 1.5 | 0.0001 | 0.0003 | 0.4198 | 0.0106 | 0.4135 | 0.1558 |

Oxidation von Butadien

| $X_{BD}^o$ 100 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.5 | 0.0 | 0.6732 | 0.0170 | 0.2449 | 0.0649 |
| 1.0 | 0.0 | 0.6679 | 0.0169 | 0.2430 | 0.0723 |
| 1.5 | 0.0 | 0.6624 | 0.0167 | 0.2410 | 0.0798 |

zum Vergleich: Reaktion pseudo-erster Ordnung

| Oxidation von | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Buten | 0.0 | 0.0001 | 0.4284 | 0.0108 | 0.4166 | 0.1442 |
| Butadien | | 0.0 | 0.6789 | 0.0171 | 0.2470 | 0.0570 |

$X_i$ Molenbruch

$A_i$ Ausbeute Mol%

Massenbilanz

$$\frac{\partial c_i^*}{\partial z^*} = \frac{L}{R^2}\frac{d_p}{Pe_{m,r}}\cdot\left(\frac{\partial^2 c_i^*}{\partial x^2} + \frac{1}{x}\cdot\frac{\partial c_i^*}{\partial x}\right) + \frac{L}{u^o}\cdot r_i(c_i^*, T_G^*)\rho_B \qquad (1)$$

$i = 1,\ldots,6$

Energiebilanz

$$\frac{\partial T_G^*}{\partial z^*} = \frac{L}{R^2}\frac{d_p}{Pe_{h,r}}\cdot\left(\frac{\partial^2 T_G^*}{\partial x^2} + \frac{1}{x}\cdot\frac{\partial T_G^*}{\partial x}\right) + \frac{L}{u^o}\cdot\frac{c_o^i}{\rho_G\, c_p\, T_G^o}$$

$$\cdot\sum_{i=1}^{6} r_i(c_i^*, T_G^*)\,\rho_B\,(-\Delta H_{R,i}) \qquad (2)$$

mit: $c_i^* = c_i/c_i^o$ , $T_G^* = T_G/T_G^o$ , $z^* = z/z^o$ , $x = r/R$

$r_i$ = äquivalente Reaktionsgeschwindigkeit

Die im kinetischen Ansatz $r_i(c_i^*, T_G^*)$ enthaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_i$ werden in reparametrisierter Form (bezogen auf die Eintrittstemperatur) eingesetzt, wobei

$$k_i = k_i(T_G^o)\, e^{-(E_i/R\, T_G^o)((1/T_G^*)-1)} .$$

Diese Reaktorbilanzen sind bereits in dimensionsloser Form angegeben; hierin bedeuten weiterhin:

$$Pe_{m,r} = u^o\, d_p/D_{e,r}$$

$$Pe_{h,r} = u^o\, d_p\, \rho_G\, c_p/\lambda_{e,r} \quad .$$

Randbedingungen

Während die Eingangsbedingungen $c_i^o$ und $T_G^o$ der Bilanzgleichungen festliegen, ist die Randbedingung zwischen der Reaktorwand und dem Reaktionsgas

$$- \frac{\partial T_G^*}{\partial x} = Bi_w (T_G^* - T_W^*) \ ,$$

wobei $Bi_w = \alpha_w R/\lambda_{e,r}$ mit der Wärmeübergangszahl $\alpha_w$ (Katalysatorbett-Reaktorwand) und der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Katalysatorbettes $\lambda_{e,r}$ . Dabei wird angenommen, daß die Wärmedurchgangszahl $k$ weitgehend durch die Wärmeübergangszahl $\alpha_w$ bestimmt wird. An der Stelle $x = 0$ ist $\partial T_G^*/\partial x = 0$ . Die Biotzahl $Bi_w$ ist für $Re_p \geq 200$ eine Funktion von $Re_p$ und kann nach Finnlayson [60] nach der Beziehung

$$Bi_w = \frac{\alpha_w R}{\lambda_{e,r}} = \frac{R}{d_p} (32.7 \ Re_p^{-0.66} + 1.16 \ Re_p^{-0.2})$$

berechnet werden. Bei zylinderförmigen Katalysatorpellets wird für $d_p$ der äquivalente Korndurchmesser einer Kugel eingesetzt.

Für die Berechnung der Profile in radialer Richtung wird ein Kollokationsansatz (Approximationsparabel) mit den Stützstellen $x_1 = 0.394$ , $x_2 = 0.803$ und $x_3 = 1$ von der Form

$$c_i^*(x) = \sum_{i=1}^{3} d_i \ x_i^{2i-2} \qquad (3)$$

verwendet. Durch Einsetzen von (3) in die Bilanzgleichungen (1) und (2) erhält man ein System von $2 n + 2$ nichtlinearen, simultan zu lösenden Differentialgleichungen, wobei $n$ die Zahl der ablaufenden Teilreaktionen ist.
Die Berechnung der Temperatur- und Konzentrationsprofile entlang der Reaktorachse erfolgte numerisch mit dem Rechenprogramm PROB 3A [59], wobei für die Integration der Differentialgleichungen wiederum die Bibliotheksroutine PRIAPS des Rechenzentrums der Ruhr-Universität Bochum eingesetzt wurde. Vom Programm aber werden nicht nur die Profile an den Kollokationspunkten $x_1$ und $x_2$ berechnet, sondern auch in der Reaktormitte, an der Reaktorwand sowie die über dem Reaktorquerschnitt gemittelten Temperaturen bzw. Konzentrationen, wobei letztere durch Integration von

$$\bar{y} = \frac{2\pi \int_0^1 x(a_0 + a_1 x^2 + a_2 x^4)dx}{2\pi \int_0^1 x\,dx}$$

mit $x = r/R$ und $y = T_a/T_a^0$ bzw. $y = c_i/c_i^0$ berechnet werden.
Unter Verwendung der im Kreislaufreaktor ermittelten kinetischen Parameter wurden sowohl für einen Laborreaktor als auch für großtechnische Dimensionen eines Reaktors Temperatur- und Konzentrationsprofile berechnet.

### 5.2.1 Berechnung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen für einen Laborreaktor

Die Berechnungen wurden für jeweils fünf Betriebsbedingungen bei einer konstanten Eintrittstemperatur von 395°C durchgeführt. Da im Laborreaktor die modifizierte Reynoldszahl $Re_p$ im allgemeinen wesentlich geringer als in großtechnischen Reaktoren ist, konnten die im vorangegangenen Abschnitt angegebenen Transportparameter für diese Berechnungen nicht verwendet werden. Sie mußten daher aus bewährten Korrelationen abgeschätzt werden [61].

In der Tabelle 22 sind diese Transportparameter zusammen mit den erhaltenen Temperaturen und Konzentrationen der jeweiligen Spezies am Reaktorende sowie die maximale "hot-spot"-Temperatur entlang der Reaktorachse für fünf unterschiedliche Buteneingangskonzentrationen zusammengestellt.
Die berechneten Temperaturprofile in der Reaktormitte für die Betriebsbedingungen 3 bis 5 zeigt die Abbildung 28. Die eingezeichneten Punkte stellen Meßpunkte dar, die von Le Duy [62] in einer laufenden Forschungsarbeit experimentell im Festbettreaktor mit einer Schüttschichtlänge von 0.18 m und einem Rohrdurchmesser von 0.02 m erhalten wurden. Außerdem werden in dieser Abbildung die berechneten Umsätze an Buten mit den gemessenen verglichen.

Tabelle 22: Reaktorberechnung für die Oxidation von Buten bei polytroper Fahrweise für einen Laborreaktor

Reaktormodell[59] : Pseudohomogen, zweidimensional, isobar

Betriebsbedingungen:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| - Reaktorlänge | 1.0 | m | - Reaktordruck | 1.0 bar |
| - Rohrinnendurchmesser | 0.02 | m | - $Pe_m$ | 38 |
| - Eingangstemperatur | 395 | $^oC$ | - $Pe_h$ | 3.15 |
| - Kühltemperatur | 395 | $^oC$ | - $Bi_w$ | 3.34 |
| - Verweilzeit | 2.68 | s | - $Re_p$ | 39 |
| - Zahl der Integrationen | 500 | - | | |

| Nr. | $X_B^o$ 100 | $T_{max}$ | $T_G$ | $X_B$ | $A_{BD}$ | $A_{F+MSA}$ | $A_{N_k}$ | $A_{CO}/4$ | $A_{CO_2}/4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.39 | 402 | 395 | 0.0004 | 0.0121 | 0.3819 | 0.0315 | 0.3519 | 0.2222 |
| 2 | 0.58 | 405 | 395 | 0.0004 | 0.0125 | 0.3805 | 0.0305 | 0.3530 | 0.2231 |
| 3 | 0.71 | 407 | 395 | 0.0004 | 0.0125 | 0.3798 | 0.0298 | 0.3539 | 0.2235 |
| 4 | 1.40 | 422 | 395 | 0.0005 | 0.0116 | 0.3783 | 0.0262 | 0.3606 | 0.2228 |
| 5 | 1.57 | 427 | 395 | 0.0004 | 0.0111 | 0.3787 | 0.0253 | 0.3631 | 0.2213 |

T Temperatur $^oC$

$X_B$ Molenbruch des Butens

$A_i$ Ausbeute der Komponente i Mol%

Die angegebenen Daten beziehen sich auf das Ende des Reaktors in der Reaktormitte. Lediglich $T_{max}$ stellt die maximale Temperatur entlang der Reaktorachse dar.

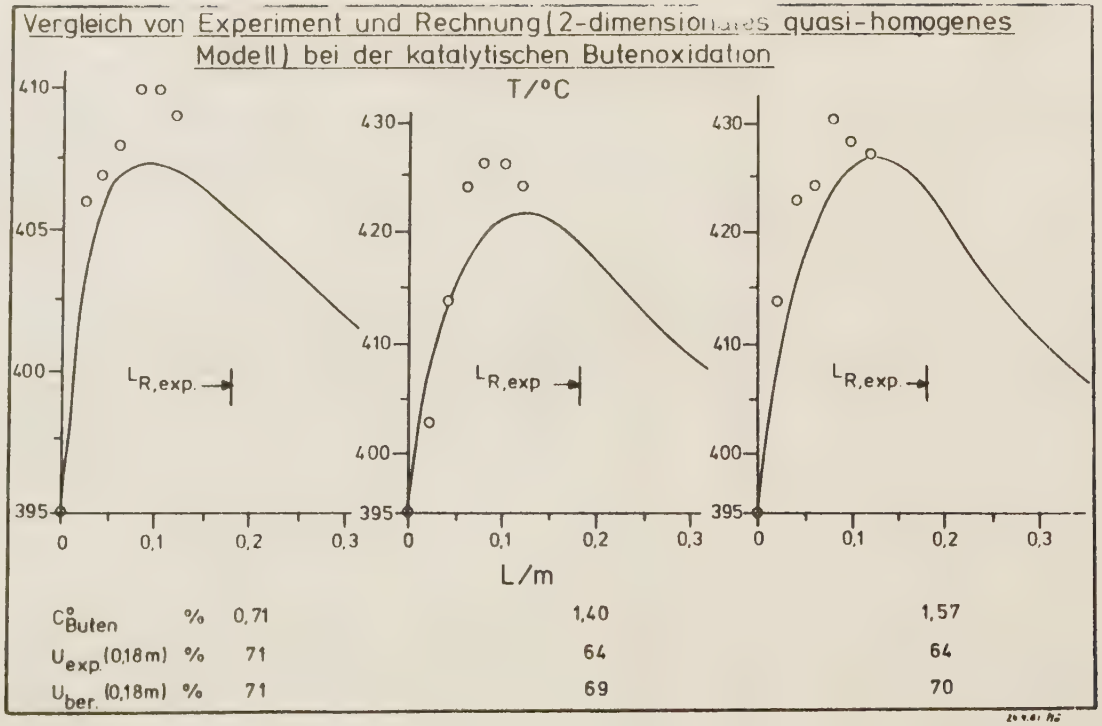



Abb. 28: Zusammenstellung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen für die Betriebsbedingungen 3 - 5

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung ist im allgemeinen zufriedenstellend, insbesondere wenn man bedenkt, daß die dimensionslosen Kenngrößen $Pe_{h,r}$ , $Pe_{m,r}$ sowie $Bi_w$ Korrelationen entnommen wurden, die auch mit gewissen Unsicherheiten behaftet sind. Auf die Abweichungen insbesondere bei den Temperaturprofilen wird in der Diskussion der Ergebnisse noch näher eingegangen.

### 8.2.2 Berechnung von Temperatur- und Konzentrationprofilen für einen großtechnischen Festbettreaktor

Bei Reaktoreintrittstemperaturen von 395°C sowie 450°C wurden für vier Betriebsbedingungen Temperatur-und Konzentrationsprofile für einen katalytischen Festbettreaktor mit einer Reaktorlänge von 3.0 m berechnet. Die Reaktordimensionen richten sich nach den technisch üblichen Abmessungen. Die Daten des Reaktors sind in der Tabelle 23 aufgelistet.

Tabelle 23: Daten des Reaktors für die Reaktorberechnung

| | | | |
|---|---|---|---|
| Rohrlänge | $L$ | 3.0 | m |
| Rohrdurchmesser | $d_R$ | 0.025 | m |
| Form des Katalysators | | Zylinder | - |
| Abmessungen des Katalysators: | | | |
| Länge | $x_c$ | 0.0055 | m |
| Durchmesser | $d_c$ | 0.0055 | m |
| Bettporosität | $\varepsilon$ | 0.44 | - |
| Reaktordruck | P | 1.0 | bar |
| Pecletzahl $Pe_{h,r}$ | $Pe_{h,r}$ | 10 | - |
| Pecletzahl $Pe_{m,r}$ | $Pe_{m,r}$ | 10 | - |

In der Tabelle 24 sind die berechneten Produktverteilungen am Reaktorausgang sowie die "Hot-spot"-Temperatur im Reaktor angegeben. Bei der Berechnung der Betriebspunkte 6 und 7 wurde die Kühltemperatur der Salzschmelze (395°C) gleich der Reaktoreintrittstemperatur gewählt.
Eine weitere Erhöhung der Eingangskonzentration von 1.05 auf 1.50 Vol% führte jedoch zu einem "Durchgehen" des Reaktors, so daß eine Kühltemperatur gewählt wurde, die 11°C unterhalb der Reaktoreintrittstemperatur lag. In den Abbildungen 29 bis 31 sind die Temperatur- sowie die Konzentrationsprofile über dem Reaktorquerschnitt für die Betriebsbedingungen 6 bis 8 aufgetragen.

Außerdem wurde für eine weitere Reaktorberechnung eine Extrapolation der im Kreislaufreaktor ermittelten kinetischen Parameter auf eine Reaktionstemperatur von 450°C vorgenommen. Bei einer Buteneingangskonzentration von 1.5 Vol% mußte die Kühltemperatur der Salzschmelze bis auf etwa 413°C erniedrigt werden, um ein "Durchgehen" des Reaktors zu verhindern. Die Abbildung 32 zeigt die erhaltenen Temperatur- und Konzentrationsprofile für diesen Betriebspunkt. Der "Hot-spot" liegt bei einer Reaktorlänge von 0.93 m, wobei die Temperatur (in der Reaktormitte) an dieser Stelle 99°C höher als die Reaktoreintrittstemperatur ist. Die Selektivität an Furan plus MSA betrug 41.0%, wobei bei nahezu vollständigem Umsatz in guter Näherung davon ausgegangen werden kann, daß sich nahezu das gesamte Furan zu MSA umgesetzt hat.

Tabelle 24: Reaktorberechnung für die Oxidation von Buten bei polytroper Fahrweise

Reaktormodell [59] : pseudohomogen, zweidimensional, isobar

Betriebsbedingungen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| - Reaktorlänge | 3.0 m | - Reaktordruck | 1.0 bar |
| - Rohrinnendurchmesser | 0.025 m | - $Pe_{h,r}$ | 10 |
| - Eingangstemperatur | 395, 450 °C | - $Pe_{m,r}$ | 10 |
| - Zahl der Integrationen | 500 | | |

| Nr. | $T_G^o$ | $X_B^o$ 100 | $\tau$ | $T_K$ | $T_{max}$ | $T_G$ | $X_B$ | $A_{BD}$ | $A_{F+MSA}$ | $A_{N_k}$ | $A_{CO}/4$ | $A_{CO_2}/4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 395 | 1.05 | 1.5 | 395 | 504 | 396 | 0.0024 | 0.0217 | 0.4055 | 0.0145 | 0.3903 | 0.1655 |
| 7 | 395 | 1.00 | 1.5 | 395 | 456 | 397 | 0.0050 | 0.0429 | 0.3751 | 0.0197 | 0.3706 | 0.1868 |
| 8 | 395 | 1.50 | 1.5 | 384 | 494 | 387 | 0.0094 | 0.0554 | 0.3741 | 0.0166 | 0.3618 | 0.1826 |
| 9 | 450 | 1.50 | 0.5 | 413 | 549 | 416 | 0.0154 | 0.0330 | 0.3904 | 0.0063 | 0.4240 | 0.1308 |

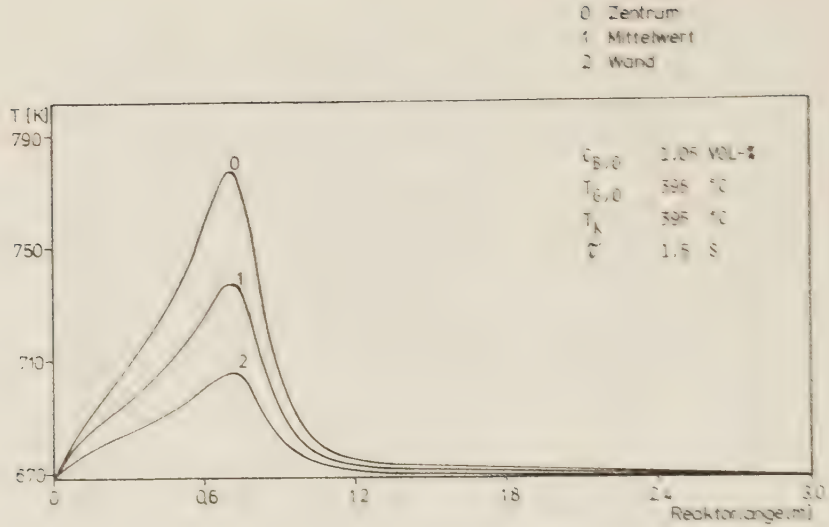
$T_G^o$ Eintrittstemperatur °C (bezogen auf den Reaktorquerschnitt)

$T$ Temperatur °C , $T_K$ = Kühltemperatur

$X_B$ Molenbruch des Butens

$A_i$ Ausbeute der Komponente i Mol%

Die angegebenen Daten beziehen sich auf das Ende des Reaktors in der Reaktormitte. Lediglich $T_{max}$ stellt die maximale Reaktionstemperatur entlang der Reaktorachse dar.



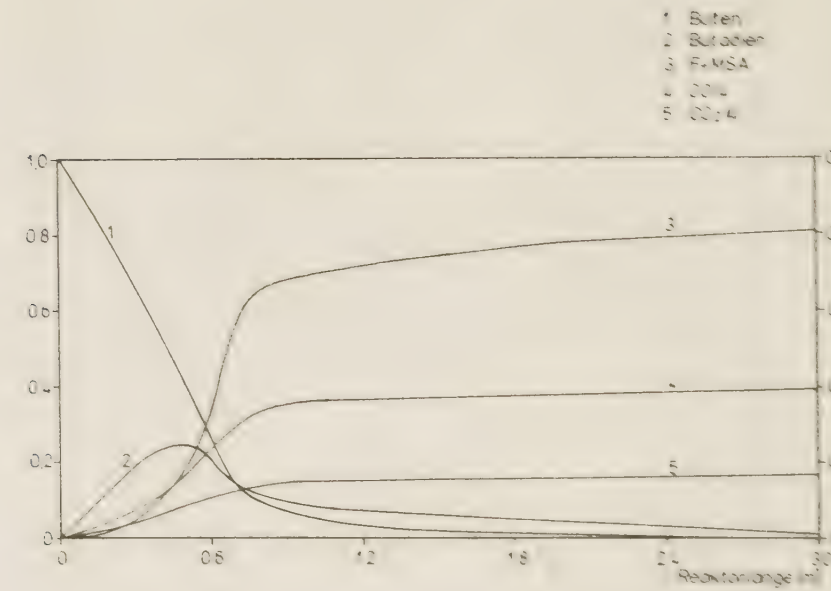
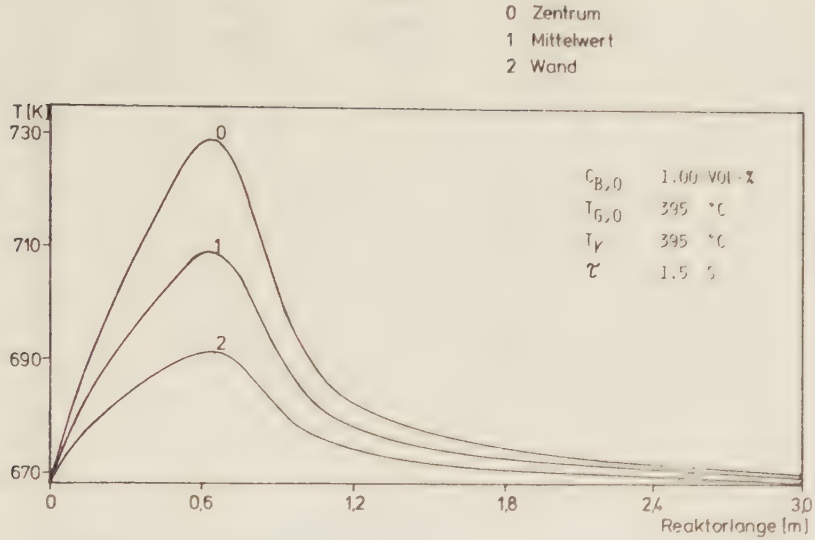




Abb. 29: Temperatur- und Konzentrationsprofile der Betriebsbedingung 5




KONZENTRATIONSVERLAUF IM REAKTOR

BEDINGUNGEN: $C_{B,0}$ = 1.00 VOL-% $T_{G,0} = T_K$ = 395 °C $\tau$ = 1.5 S

KONZENTRATIONEN: 1 BUTEN, 2 BUTADIEN, 3 FURAN + MSA
4 CO/4 5 $CO_2$/4

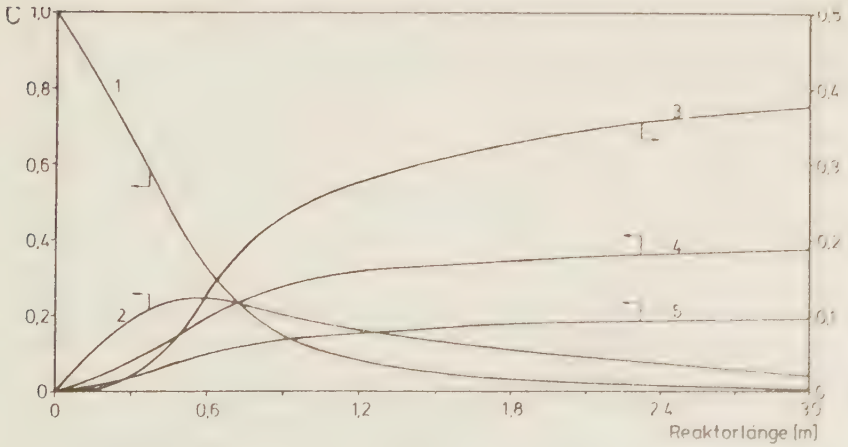
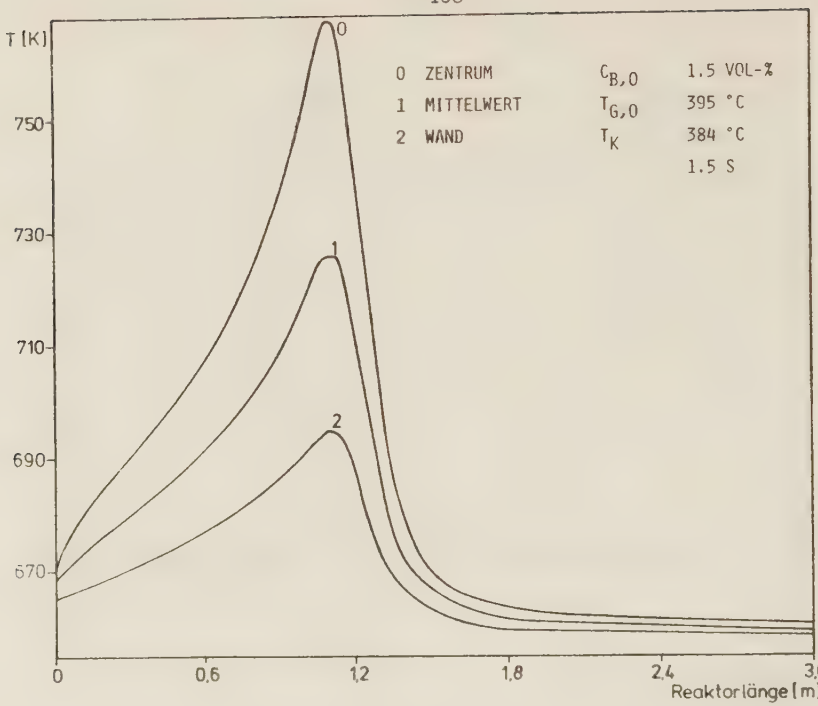



Abb. 30: Temperatur- und Konzentrationsprofile der Betriebsbedingungen



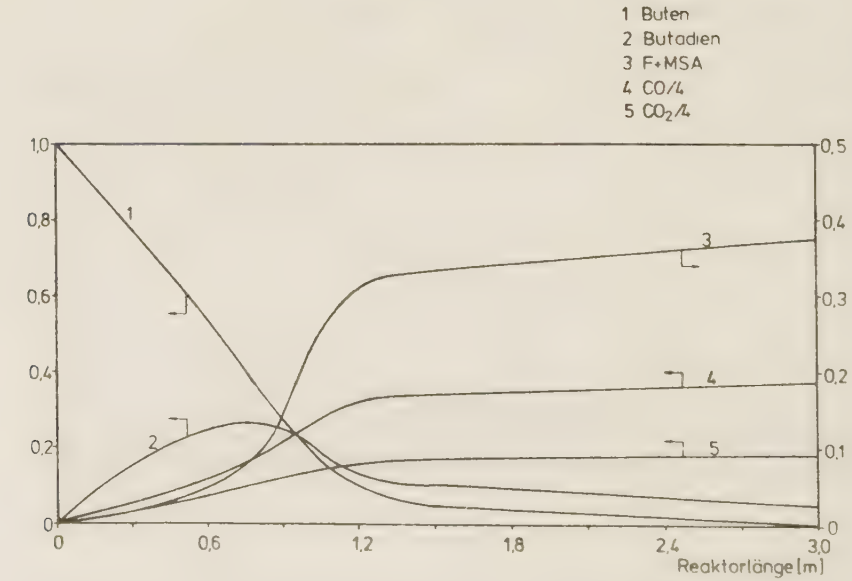




Abb. 31: Temperatur- und Konzentrationsprofile der Betriebsbedingung 8

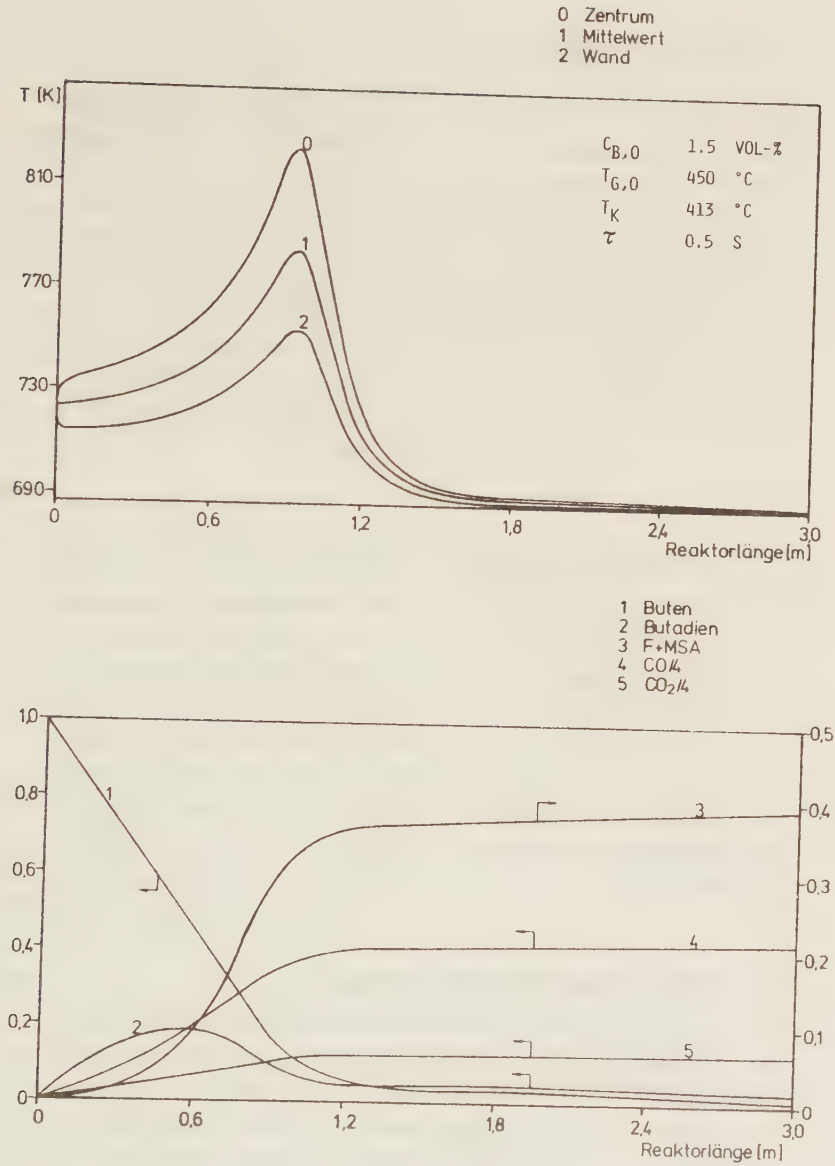



Abb. 32: Temperatur- und Konzentrationsprofile der Betriebsbedingung 9

## 9. Diskussion der Ergebnisse

Im folgenden sollen zunächst die erhaltenen Ergebnisse diskutiert und mit der vorhandenen Literatur verglichen werden. Danach wird genauer auf die Anwendbarkeit des verwendeten kinetischen Reaktionsmodells hinsichtlich der Charakterisierung des Selektivitätsverhaltens des eingesetzten Katalysators mittels kinetischer Konstanten sowie der Vorausberechnung von Produktverteilungen für den katalytischen Festbettreaktor unter Zugrundelegung eines ein- sowie zweidimensionalen Reaktormodells eingegangen. Abschließend werden noch Vorschläge für die Verbesserung der Selektivität an MSA durch eine Änderung der Verfahrensführung unter technischen Reaktionsbedingungen gegeben.

### 9.1 Kinetische Beschreibung der Oxidation von Buten und Butadien

Da die katalytische Oxidation von Buten und Butadien eine komplexe, über mehrere Parallel- und Folgeschritte verlaufende Reaktion darstellt, konnte die kinetische Erfassung des gesamten Reaktionsnetzwerkes noch nicht endgültig aufgeklärt werden. In der Literatur wurden bisher hauptsächlich für die Verbrauchsgeschwindigkeiten von Buten und Butadien kinetische Reaktionsmodelle entwickelt. Deshalb soll zunächst die reaktionskinetische Beschreibung der Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten und Butadien diskutiert werden.

#### 9.1.1 Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten

Die in dieser Arbeit durchgeführte Modelldiskriminierung zwischen verschiedenen Reaktionsmodellen hatte ergeben, daß das Redoxmodell nach Mars und van Krevelen [32] bzw. das rein formal mit diesem identische "Steady-State-Adsorptionsmodell" nach Shelstad et al. [56] die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten bei allen Temperaturen am besten beschreibt. Aber auch der modifizierte Redoxmechanismus, der von Calderbank et al. [20] für die

Oxidation von o-Xylol zu PSA vorgeschlagen wurde, beschrieb die gemessenen Verbrauchsgeschwindigkeiten bei 362 und 377°C etwa gleich gut, während bei 395°C bei diesem Modell größere Abweichungen auftraten.

In der Literatur sind für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten mehrere unterschiedliche kinetische Ansätze bekannt. In Tabelle 25 sind diese den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse gegenübergestellt. Die Aktivierungsenergie für die Konstante $k_i$ der Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten liegt bei allen Autoren zwischen 81 und 87 [kJ/mol] , so daß die Übereinstimmung trotz zum Teil unterschiedlicher Reaktionsmechanismen im Rahmen der Meßgenauigkeit gut ist.

Bei sehr hohen Temperaturen ( $\geq 450^{\circ}C$) nimmt nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit die Geschwindigkeit der Reoxidation des Katalysators stärker zu als die Geschwindigkeit für den Butenverbrauch, so daß der Hemmterm in der Geschwindigkeitsgleichung bei diesen Temperaturen in guter Näherung zu vernachlässigen ist. Dieses steht in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ai [12,31], wonach die Verbrauchsgeschwindigkeit mit einer Reaktion pseudo-erster Ordnung bezüglich des Butenpartialdrucks beschrieben werden kann.

Die Gültigkeit des Redoxmodells zeigt auch die gute Übereinstimmung von Experiment und Berechnung sowohl bei konstantem Sauerstoffpartialdruck (Abb. 33) als auch bei variablem Sauerstoffpartialdruck (Tab. 17).

Die scheinbare Aktivierungsenergie der Konstanten für die Reoxidation des Katalysators bzw. der Adsorption von Sauerstoff auf dem Katalysator sollte von der an der Katalysatoroberfläche ablaufenden Reaktion unabhängig sein und nur von dem jeweiligen Katalysator abhängen. Für $V_2O_5$-haltige Katalysatoren wird in der Literatur für verschiedene aromatische Verbindungen eine Aktivierungsenergie von etwa 114±15 [kJ/mol]

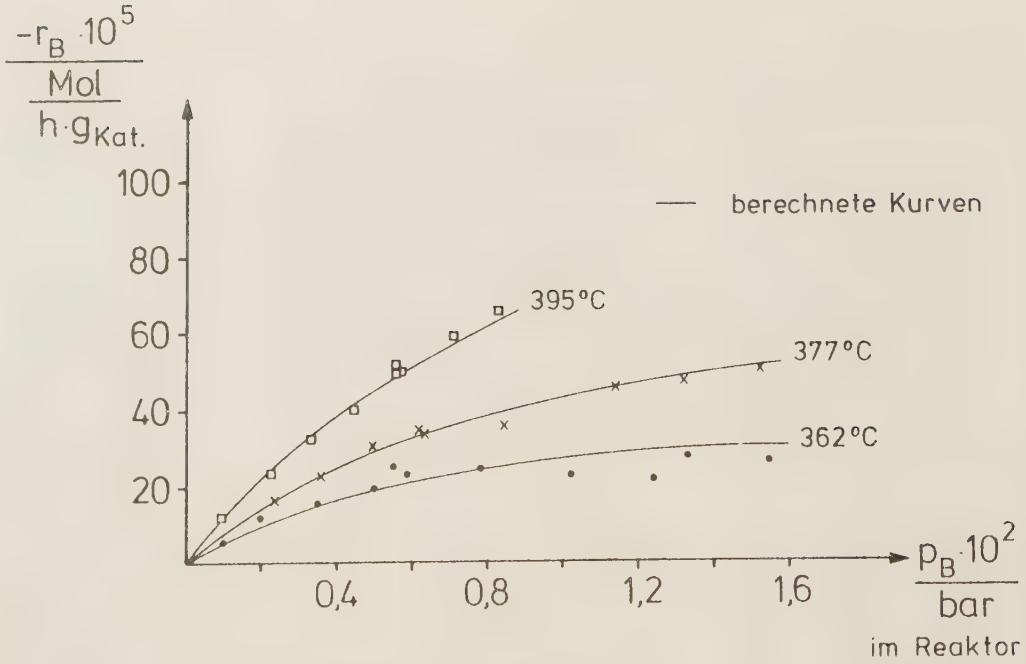



Abb. 33: Vergleich von gemessenen und berechneten Verbrauchsgeschwindigkeiten von Buten (Symbole: Meßwerte; durchgezogener Kurvenzug: berechnet nach Gl. 1 des Abschnitts 7.3)

Tabelle 25: Kinetik der Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten

| Katalysator | $V_2O_5/P_2O_5$ | | | | | $MoO_3/TiO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Literatur | diese Arbeit | Varma und Saraf [22] | Sunderland [18] | Brkic [25] | Ai [12,31] | Vanhove [26] |
| Reaktionstemperatur [°C] | 362-395 | 350-390 | 300-350 | 320-370 | 460-470 | 395 |
| kinetischer Ansatz für $-r_B$ | $\frac{k_i\, p_B}{1+\frac{k_i\, p_B}{k_{O_2}\, p_{O_2}}}$ | | $\frac{k_i K_{O_2} p_{O_2} p_B}{1+K_{O_2} p_{O_2}+K_{CO_2} p_{CO_2}+K_{MSA} p_{MSA}}$ | | $k_i\, p_B$ | $\frac{k_i\, p_B}{1+\frac{k_i\, p_B}{k_{O_2}\, p_{O_2}}}$ |
| Aktivierungsenergie für $k_i$ [kJ/mol] | 84,9 | 80,7 | 86,9* | - | - | - |

* berechnet aus den angegebenen Geschwindigkeitskonstanten

angegeben, wie der Tabelle 26 zu entnehmen ist. Die in der Literatur angegebenen Aktivierungsenergien stehen also im Rahmen der Meßgenauigkeit in guter Übereinstimmung mit der in dieser Arbeit erhaltenen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten in einem Temperaturbereich zwischen etwa 360 und 400°C mit einem Redoxmodell nach Mars und van Krevelen [32] beschrieben werden kann, wie die Abbildung 33 zeigt. Der von Sunderland [18] und Ai [4] gefundene abweichende Reaktionsmechanismus ist möglicherweise auf die niedrigeren Reaktionstemparaturen, bei denen noch Adsorptionseinflüsse reaktiver Spezies vorliegen können, zurückzuführen. Dafür spricht auch, daß die beim Redoxmodell erhaltenen Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Verbrauchsgeschwindigkeiten bei den niedrigsten Temperaturen am größten sind (vgl. Abb. 33). Mit zunehmender Temperatur vollzieht sich möglicherweise ein Übergang von einem Adsorptionsmechanismus zu einem Redoxmechanismus. Der von Calderbank et al. [20] vorgeschlagene modifizierte Redoxmechanismus, der auch die Chemisorption des Kohlenwasserstoffs berücksichtigt, beschreibt diesen Übergangsbereich bei der Oxidation von Buten. Bei hohen Reaktionstemperaturen ($\geq 450^{\circ}C$) steigt dann die Geschwindigkeit der Reoxidation des Katalysators so stark an, daß die Oxidation von Buten in guter Näherung mit einer Reaktion pseudo-erster Ordnung bezüglich der Butenkonzentration beschrieben werden kann.

Tabelle 26: Vergleich von scheinbaren Aktivierungsenergien für die Reoxidation des Katalysators bzw. der Adsorption von Sauerstoff auf der Katalysatoroberfläche (an $V_2O_5$-haltigen Katalysatoren)

| Autoren | Katalysator | Oxidation von | $E_0$ kJ/mol |
|---|---|---|---|
| diese Arbeit | $V_2O_5/P_2O_5/Al_2O_3$ | Buten, Butadien | 118.9 |
| Downie et al. | | | |
| [63] | $V_2O_5/K_2SO_4/SiO_2$ | Toluol | 123.1 |
| [56] | $V_2O_5/K_2SO_4/SiO_2$ | Naphthalin | 117.7 |
| Chandrasekharan und Calderbank | | | |
| [64] | $V_2O_5/P_2O_5$ | o-Xylol | 102.6 |
| [64] | $V_2O_5/TiO_2$ | o-Xylol | 130.2 |
| Jaswal et al. [65] | $V_2O_5/K_2SO_4/SiO_2$ | Benzol | 105.1 |
| Hayasii et al. [66] | $V_2O_5/K_2SO_4/SiO_2$ | Benzol | 113.9 |
| Juusola et al. [67] | $V_2O_5/K_2SO_4/SiO_2$ | o-Xylol | 108.9 |
| Mann und Downie | | | |
| [68] | $V_2O_5/K_2SO_4/SiO_2$ | o-Xylol | 96.3 |
| Herten und Froment [69] | $V_2O_5/SiO_2$ | o-Xylol | 98.8 |
| Felix und Gut | | | |
| [70] | $V_2O_5/K_2SO_4/SiO_2$ | p-Xylol | 110.5 |
| Mars und van Krevelen [32] | $V_2O_5/K_2SO_4/SiO_2$ | Naphthalin | 92.1 |
| Young und Greene | | | |
| [71] | $V_2O_5/MoO_3$ | Benzo(a)pyren | 87.9±33.5 |
| Mann und Tycholiz | | | |
| [72] | $V_2O_5/K_2SO_4/SiO_2$ | Benzol,Toluol,o-Xylol Naphthalin | 132.3 |

### 9.1.2 Verbrauchsgeschwindigkeit von Butadien

Für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Butadien wurden in der vorliegenden Arbeit Kurvenverläufe gemessen, die mit der Butenverbrauchsgeschwindigkeit vergleichbar waren. Da die Konstanten für die Reoxidation des Katalysators von dem jeweils eingesetzten Kohlenwasserstoff unabhängig sind, konnten sie auch auf die Oxidation von Butadien angewendet werden. Das steht auch in Obereinstimmungen mit Untersuchungen von Vanhove et al. [26] an einem Mo-Ti-O-Katalysator, der ebenfalls für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Butadien ein Redoxmodell nach Mars und van Krevelen [32] postulierte. Brkic und Trifiro [25] dagegen nehmen an, daß die Weiteroxidation von Butadien zu MSA nach einem Langmuir-Adsorptions-Mechanismus erfolgt, da sie beim Einsatz von Butadien ohne Luftsauerstoff kein MSA im Produktgas identifizieren konnten, während beim Einsatz von Buten unter gleichen Bedingungen Butadien mit Hilfe des Gittersauerstoffs gebildet wurde. Nach Untersuchungen von Zein El Deen und Baerns [73] ist dagegen die Bildung von MSA auf der Katalysatoroberfläche von dem Oxidationszustand des Katalysators und somit nach dem Redoxmodell auch vom Gittersauerstoff $O^{2-}$ abhängig. Von Akimoto et al. [27] durchgeführte ESR- und IR-Messungen zeigen auch, daß bei der Oxidation von Butadien der Gittersauerstoff $O^{2-}$ die Selektivität an MSA entscheidend beeinflußt.

In Tabelle 27 sind die kinetischen Ansätze von Brkic und Trifiro [25] , Ai [4] sowie Vanhove et al.[26] für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Butadien dem in dieser Arbeit zugrundegelegten Ansatz gegenübergestellt. Bei konstantem Sauerstoffpartialdruck können die in Tabelle 27 aufgeführten kinetischen Ansätze die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Kurvenverläufe beschreiben, bei variablem Sauerstoffpartialdruck ist jedoch nur das von Vanhove verwendete Modell mit dem hier vorgeschlagenen vergleichbar.

Tabelle 27: Kinetische Ansätze für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Butadien

| Katalysator | $V_2O_5/P_2O_5$ | | | $MoO_3/TiO_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Literatur | diese Arbeit | Ai [4] | Brkic u. Trifiro [25] | Vanhove et al. [26] |
| Reaktionstemperatur °C | 362-395 | 317-330 | 300 - 360 | 395 |
| kinetischer Ansatz | $\frac{k_i\ p_{BD}}{1+\frac{k_i\ p_{BD}}{k_{o_2}\ p_{o_2}}} + k_i'\ p_{BD}$ | $\frac{k_i'\ K\ p_{BD}}{1+K\ p_{BD}}$ bei $p_{o_2}$ = constant | $\frac{k_i\ K_{BD}\ K_o\ p_{BD}\ p_{o_2}}{1+K_a\ p_{BD}+K_{o_2}\ p_{o_2}}$ | $\frac{k_i\ p_{BD}}{1+\frac{k_i\ p_{BD}}{k_{o_2}\ p_{o_2}}}$ |
| Aktivierungsenergie für $k_i$ kJ/mol | 109,5 | 104,7 | - | - |

Der unterschiedliche Reaktionsmechanismus von Brkic und Trifiro [25] sowie Ai [4] kann ebenso wie bei der Oxidation von Buten dadurch bedingt sein, daß die Verbrauchsgeschwindigkeit von Butadien bei beiden vorwiegend bei tieferen Reaktionstemperaturen gemessen wurden.
Die Aktivierungsenergien für die Konstante $k_4$ der Verbrauchsgeschwindigkeit von Butadien sind jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit ungefähr gleich.

### 4.2.3 Bildungsgeschwindigkeiten der Oxidationsprodukte

In der vorliegenden Arbeit wurde der kinetischen Beschreibung des Reaktionssystems ein erweitertes Reaktionsschema zugrundegelegt, das auch die bei der Oxidation von Buten und Butadien entstehende Nebenprodukte berücksichtigt. Da in der Literatur bis in jüngster Zeit hauptsächlich neben der Verbrauchsgeschwindigkeit die Kinetik der Bildung von Butadien, MSA und der Endoxidationsprodukte CO und $CO_2$ beschrieben wurde, soll nach einer Diskussion der erhaltenen kinetischen Parameter insbesondere auf die Nebenprodukte eingegangen werden, um Hinweise zu erhalten, in welcher Weise diese Reaktionen unterdrückt werden können.
Die ermittelten kinetischen Parameter, die in Tabelle 19 zusammengestellt sind, zeigen:
Die Geschwindigkeitskonstante für die oxidative Dehydrierung des Butens zu Butadien ist bei allen gemessenen Temperaturen im Vergleich zu den übrigen Konstanten vergleichsweise groß; d.h. der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt ist also die Weiteroxidation des Butadiens zu Furan bzw. MSA.
Die scheinbaren Aktivierungsenergien für die Geschwindigkeit der Reoxidation des Katalysators sowie für die Weiteroxidation des Butadiens zu MSA,aber auch zu Kohlenmonoxid,sind vergleichsweise größer als für die Bildung der übrigen unerwünschten Nebenprodukte, die sich vom Butadien ableiten.
Für die Bildungsgeschwindigkeit der in der Gasphase gebildeter

Nebenprodukte erschien infolge der Streuung der Daten eine Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie und des praeexponentiellen Faktors nicht gerechtfertigt. Die Ursache dafür dürfte darin liegen, daß diese Nebenprodukte aus zahlreichen Parallel- und/oder Folgereaktionen gebildet werden, für die lediglich ein formalkinetischer Ansatz erster Ordnung bezüglich des Butadienpartialdrucks gewählt wurde. Homogene Reaktionen wurden auch bereits von Trimm et al. [74] bei der Oxidation von Buten beobachtet. Sie nehmen an, daß auf der Katalysatoroberfläche gebildete Zwischenprodukte (Aldehyde und möglicherweise auch Peroxide) Radikalreaktionen in der Gasphase initiieren können.

Die erhaltenen Ergebnisse hinsichtlich der Reaktionskinetik lassen vermuten, daß die Bildung von Kohlendioxid bei der Oxidation von Butadien im Gegensatz zur Bildung von Kohlenmonoxid nicht von der Reoxidation des Katalysators abhängig ist. Dies kann als Hinweis darauf verstanden werden, daß Kohlendioxid durch adsorbierten Sauerstoff auf einem nicht-selektiven Reaktionsweg und nicht durch nukleophilen Gittersauerstoff $O^{2-}$, der selektiv oxidierend wirkt, entsprechend dem Redoxmodell gebildet wird. In gewissem Widerspruch hierzu steht das Ergebnis zur Kohlendioxidbildung aus Buten, das auf einen Redoxmechanismus hinweist; eine mögliche Erklärung dafür wäre die Annahme, daß sich ein Teil des Kohlendioxids über das zunächst intermediär entstehende Methacrolein bildet. Hinweise dafür geben auch Messungen von Pilarczyk [75], Jung [76] und Löwenthal [77] an einem gleichen Katalysator, wo die Bildung von Methacrolein in Abhängigkeit vom Umsatz ein Maximum durchläuft, d.h. mit fortschreitender Reaktion offenbar nicht-selektiv weiteroxidiert wird.

Im folgenden sollen die in der vorliegenden Arbeit enthaltenen kinetischen Konstanten mit Literaturergebnissen dort, wo ein Vergleich möglich und sinnvoll erscheint, verglichen werden. Ausgehend von Buten wurde die Bildungsgeschwindigkeit von Butadien von Varma und Saraf [22] sowie von Brkic und Trifiro [25] mit einer Reaktion pseudo-erster Ordnung bezüglich der

Butenkonzentration beschrieben, während in der vorliegenden Arbeit für diesen Reaktionsschritt ein Redoxmodell angenommen wurde. Da aber die Butadienkonzentration im Reaktor bei der Oxidation von Buten zu MSA im allgemeinen gering ist, hat der 'Hemmterm' in der entsprechenden Geschwindigkeitsgleichung keinen sehr großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die scheinbare Aktivierungsenergie für die Bildungsgeschwindigkeit von Butadien wurde lediglich von Varma und Saraf [22] mit 92.9 [kJ/mol] angegeben und liegt somit in der Größenordnung der mit dem Redoxmodell ermittelten, die 78.1 [kJ/mol] betrug. Die Abweichung zwischen den Aktivierungsenergien mag darin ihre Ursache haben, daß die Bildungsgeschwindigkeit von Butadien von Varma und Saraf [22] im untersuchten Konzentrationsbereich nur mit einer Reaktion pseudo-erster Ordnung bezüglich der Butenkonzentration beschrieben wurde, obwohl die Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten nach dem Redoxmodell nach Mars und van Krevelen [32] ablief, wie von den Autoren gezeigt wurde. Ein direkter Vergleich der scheinbaren Aktivierungsenergien für die Bildung von MSA, CO und $CO_2$ aus Butadien zwischen Literaturdaten und in dieser Arbeit ermittelten Werte war nicht möglich, da in der vorliegenden Arbeit ein gegenüber den aus der Literatur bekannten Arbeiten erweitertes Reaktionsschema zugrundegelegt wurde, während in den bisher bekannten kinetischen Untersuchungen im allgemeinen nicht zwischen CO und $CO_2$ unterschieden wurde.

Die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien der Bildung von CO aus Buten und Butadien liegen trotz unterschiedlichem Einsatzstoff in der gleichen Größenordnung. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei der Bildung von $CO_2$ aus Buten sowie Butadien zu beobachten.

Ein Vergleich der Standardabweichungen bzw. Vertrauensbereiche der geschätzten kinetischen Parameter bei den unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (vgl. Tabelle 19) zeigt, daß die Standardabweichungen bei niedrigen Temperaturen (insbesondere bei 362°C) am größten sind. Demzufolge weichen bei 362°C die berechneten

Reaktionsgeschwindigkeiten von den gemessenen am stärksten ab. Die Ursache dafür könnte darin liegen, daß bei diesen Temperaturen die Adsorption von Reaktionsprodukten auf der Katalysatoroberfläche noch einen hemmenden Einfluß ausübt, wie es bei der Oxidation von Buten in einem Temperaturbereich von 300 bis 350°C von Sunderland [18] ebenfalls an einem $V_2O_5/P_2O_5$-Katalysator beobachtet wurde.

Bei einer Reaktionstemperatur von 395°C lassen sich die gemessenen Kurvenverläufe sehr gut mit dem verwendeten Redoxmodell beschreiben, wie aus der Abbildung 34 ersichtlich ist. Eine Weiteroxidation von MSA zu CO und $CO_2$, die von Sunderland sowie Brkic und Trifiro [25] angegeben wurde, konnte an dem in dieser Arbeit verwendeten Katalysator bis zu einer Reaktionstemperatur von 426°C ebenso wie bei den kinetischen Untersuchungen von Varma und Saraf [22], Ai [12,31] sowie Akimoto und Echigoya [78] nicht festgestellt werden. Die Ursache dafür liegt möglicherweise in der Verschiedenheit der eingesetzten Katalysatoren.

## 9.2 Anwendung der im Kreislaufreaktor ermittelten Reaktionskinetik

Die im Kreislaufreaktor ermittelte Reaktionskinetik kann zur Charakterisierung des Katalysators und zur Vorausberechnung von Produktverteilungen in einem vorgegebenen Reaktor herangezogen werden. Außerdem kann sie Hinweise auf die optimale Verfahrensführung geben.

Bezüglich der Charakterisierung des Katalysators haben die erhaltenen Ergebnisse gezeigt, daß die Selektivität an MSA mit zunehmender Reaktionstemperatur zunimmt. Im gleichen Maße nimmt hierbei die Selektivität der unerwünschten Nebenreaktionen infolge ihrer niedrigeren Aktivierungsenergien ab. Ebenfalls mit zunehmender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der

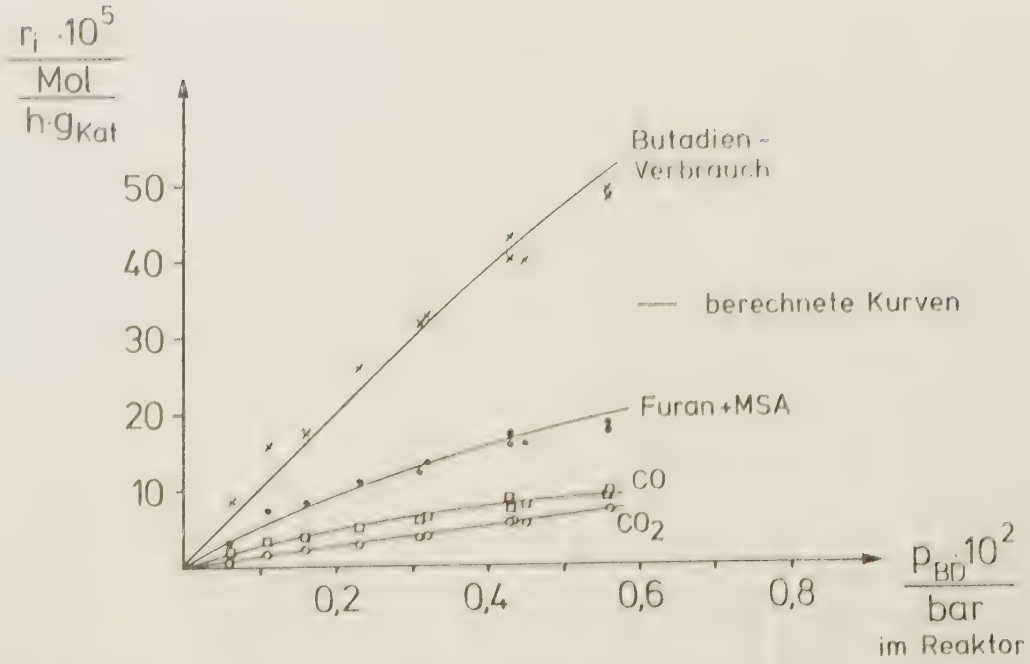



Abb. 34: Vergleich von gemessenen und berechneten Bildungsgeschwindigkeiten der Oxidation von Butadien bei 395°C (Symbole: Meßwerte; durchgezogener Kurvenverlauf: berechnet nach Gln. 2, 3, 5 und 6 des Abschnitts 7.3)

Reoxidation des Katalysators zu, so daß der "Hemmterm" in den Geschwindigkeitsgleichungen der ablaufenden Reaktionen kleiner wird. Deshalb scheint für den verwendeten Katalysator eine möglichst hohe Reaktionstemperatur zur Erreichung einer maximalen Selektivität an MSA am geeignetsten zu sein. Eine Weiteroxidation von MSA zu CO und/oder $CO_2$ konnte bis zu einer Temperatur von 426°C experimentell nicht beobachtet werden. Das schließt natürlich nicht aus, daß MSA bei höheren Reaktionstemperaturen ebenfalls nicht weiteroxidiert wird, was für den eingesetzten Katalysator noch einer weiteren Klärung bedarf. Außerdem können bei Temperaturen oberhalb von etwa 400°C Transporteinflüsse möglicherweise die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Spezies beeinflussen.

Im folgenden soll ausführlich auf eine quantitative kinetische Charakterisierung des Selektivitätsverhaltens des eingesetzten Katalysators eingegangen werden.

### 9.2.1 Kinetische Charakterisierung des Selektivitätsverhaltens des eingesetzten Katalysators

Unter Anwendung der kinetischen Parameter aus der Oxidation von Buten und Butadien kann der eingesetzte Katalysator hinsichtlich seines Selektivitätsverhaltens bei nahezu vollständigem Umsatz charakterisiert werden. Das ist insbesondere dann sehr einfach, wenn die Reaktion nach pseudo-erster Ordnung bezüglich der Butenkonzentration beschrieben werden kann. Wie die Meßergebnisse und deren kinetische Auswertungen gezeigt haben, ist dies bei niedrigen Eintrittstemperaturen jedoch nur bei geringen Buteneintrittskonzentrationen gewährleistet, da unter diesen Betriebsbedingungen der Einfluß der Reoxidation des Katalysators auf die jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten in guter Näherung vernachlässigt werden kann. Bei höheren Temperaturen am Reaktoreintritt ($\geq$ 400°C) bzw. im "Hot-Spot" eines Rohrreaktors kann die Oxidation von Buten auch bei größeren Buteneingangskonzen-

trationen noch in guter Näherung mit einer Reaktion pseudo-erster Ordnung beschrieben werden, wobei unter diesen Bedingungen allerdings Temperaturgradienten in der Katalysatorschüttung zu berücksichtigen sind.

Für einen vollständigen Umsatz läßt sich die Selektivität für MSA ausgehend von Butadien bei konstanter Reaktionstemperatur, die im Festbettreaktor z.B. durch Verdünnen des Katalysators mit Inertmaterial angenähert werden kann, aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten

$$S_{MSA} = k_4/(k_4+k_5+k_6+k_7+k_8)$$

bzw. ausgehend von Buten

$$S_{MSA} = \frac{k_1}{(k_1+k_2+k_3)} \cdot \frac{k_4}{(k_4+k_5+k_6+k_7+k_8)} \quad ,$$

die in Abschnitt 7.3 für das zugrundegelegte Reaktionsschema beschrieben wurden, für verschiedene Reaktionstemperaturen berechnen. Im katalytischen Rohrreaktor kann die Konstante $k_8$ für die Bildungsgeschwindigkeit der in homogener Phase gebildeten Nebenprodukte vernachlässigt werden, wie in einer früheren Arbeit [58] bereits gezeigt werden konnte.
Der so berechnete Selektivitätsverlauf an MSA in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ist aus Abbildung 35 zu ersehen.

Für Reaktionstemperaturen oberhalb von 395°C wurden die jeweiligen kinetischen Parameter auf diese Betriebstemperaturen extrapoliert. Die Abbildung 35 zeigt, daß die Selektivität an MSA beim Einsatz von Buten ebenso wie beim Einsatz von Butadien mit zunehmender Temperatur ansteigt, wobei die Selektivitätsverbesserung ausgehend von Butadien stärker ausgeprägt ist.

Für die Oxidation von Buten zeigt ein Vergleich von auf diese Weise berechneten mit experimentell in einem Festbettreaktor erhaltenen Selektivitäten [75,76,77] im Rahmen der jeweiligen Meßgenauigkeit gute Übereinstimmungen. Bei diesen Messungen war die

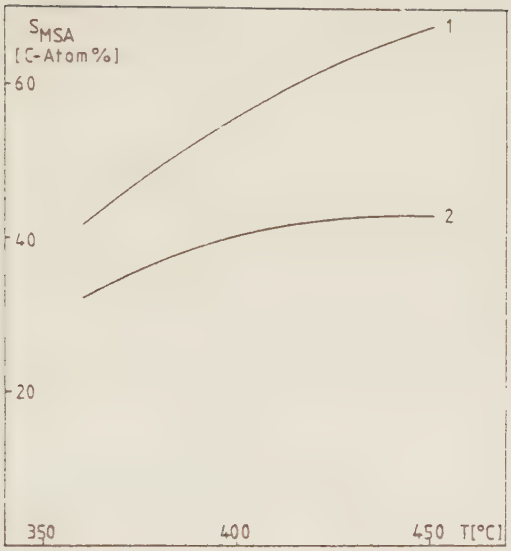



Abb. 35: Abhängigkeit der Selektivität an MSA von der Reaktionstemperatur bei vollständigem Umsatz (Kurvenzug 1: Oxidation von Butadien; Kurvenzug 2: Oxidation von Buten); berechnet nach den Gln. 1 bis 7 des Abschnitts 7.3

Selektivität für MSA an einem gleichen Katalysator in einem Temperaturbereich von etwa 370 bis 390°C mit ca. 39±3 % bei nahezu vollständigem Umsatz weitgehend unabhängig von den jeweils eingestellten Betriebsbedingungen.

### 5.2.2 Vorausberechnung von Profilverteilungen für den katalytischen Festbettreaktor

Aber auch die Vorausberechnung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen im katalytischen Festbettreaktor mit einer Länge von 1.0 m liefert Ergebnisse, die mit gemessenen Daten [62] im Rahmen der Meßgenauigkeit in relativ guter Übereinstimmung stehen. Lediglich die berechneten Temperaturprofile liegen bei allen fünf Berechnungen etwas unterhalb der gemessenen Profile. Der Grund dafür kann darin liegen, daß bei der Berechnung der Temperaturprofile anstelle des Wärmedurchgangs durch die Reaktorwand, für den keine Daten vorlagen, lediglich der Wärmeübergang von der Katalysatorschüttung auf die Reaktorwand als limitierend berücksichtigt wurde.

Die bei einer Eintrittstemperatur von 396°C für den Festbettreaktor mit einer Länge von 3.1 m durchgeführten Berechnungen haben gezeigt, daß im stationären Zustand mit zunehmender Butenkonzentration von 1.05 auf 1.50 Vol% am Reaktoreintritt bei gleicher Eintritts- und Kühltemperatur mehr Wärme entsteht als abgeführt werden kann, so daß es zu einem Durchgehen des Reaktors kommt. Die Berechnung von Profilen für diese Betriebsbedingungen konnte daher nur durch eine Erniedrigung der Kühltemperatur um 11°C (unterhalb der Eintrittstemperatur) durchgeführt werden. Die Selektivitäten an MSA liegen bei allen diesen Berechnungen bei nahezu vollständigem Umsatz je nach der Temperatur im "Hot-Spot" zwischen 39 und 42 Mol%.

Bei einer Erhöhung der Eintrittstemperatur auf 450°C mußte bei einer Buteneingangskonzentration von 1.50 Vol% die Kühl-

temperatur sogar bis auf etwa 413°C erniedrigt werden, um die gebildete Wärmemenge abführen zu können. Allerdings können bei dieser Temperatur möglicherweise schon Transporteinflüsse, die im kinetischen Modell nicht berücksichtigt wurden, die jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten erniedrigen.

Die berechnete Selektivität an MSA von 41.0 Mol% am Reaktorausgang liegt in der gleichen Größenordnung wie diejenige, die in einer großtechnischen Anlage ebenfalls an einem $V_2O_5/P_2O_5$-Katalysator gemessen wurde [79]; allerdings ist ein direkter Vergleich nicht so ohne weiteres möglich, da dort einerseits ein anderer Katalysator und andererseits kein reines Buten-Luft-Gemisch, sondern eine Fraktion von $C_4$-Kohlenwasserstoffen bestehend aus:

| | |
|---|---|
| - n-Buten (1-Buten, cis- und trans-2-Buten) | 75-80 % |
| - Butadien-1,3 | 0- 1 % |
| - n-Butan | 15-20 % |
| - i-Butan | 5 % |
| - i-Buten | 0- 1 % |

eingesetzt wird. Die aus diesem $C_4$-Schnitt erhaltene Gesamtausbeute an MSA beträgt bei einer Eintrittskonzentration von etwa 1.5 Vol% 34.3 Mol% [79] , bezogen auf 75% Buten 45.7 Mol% und bezogen auf 80 % Buten 42.9 Mol%. Da bekannt ist, daß n-Butan bei dieser und höheren Temperaturen an $V_2O_5/P_2O_5$-Katalysatoren ebenfalls zu MSA umgesetzt werden kann [80], wird beim Einsatz des $C_4$-Schnittes MSA möglicherweise auch teilweise aus n-Butan gebildet.

Zusammenfassend kann gesagt werden:
Um eine möglichst hohe Selektivität an MSA zu erzielen, ist ein möglichst vollständiger Umsatz am geeignetsten, solange MSA nicht zu niederen Oxidationsprodukten weiteroxidiert wird. Die Selektivität an MSA war jedoch auch unter diesen Bedingungen auf dem verwendeten Katalysator nicht größer als maximal etwa

42 Mol%. Eine weitere Verbesserung der Selektivität ist daher primär durch einen verbesserten Katalysator möglich.

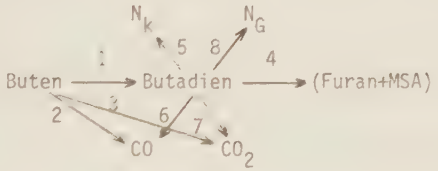
### 9.2.3 Vorschläge für eine Modifizierung der Verfahrensführung der Oxidation von Buten

Inwieweit eine sog. periodische Prozeßführung, d.h. periodische Änderungen der Reaktandenkonzentration am Reaktoreingang Verbesserungen bringen kann, ist noch nicht völlig geklärt. Versuche von Pilarczyk [75], Jung [76] und Löwenthal [77] haben jedoch erste Ansätze hierzu erkennen lassen; es wurden hierzu Selektivitätsvernönungen von maximal etwa 20% [77] beobachtet.

Basierend auf der in Abschnitt 9.2.1 erläuterten Selektivitätscharakterisierung des eingesetzten Katalysators könnte eine modifizierte Verfahrensvariante darin bestehen, daß zunächst n-Buten bzw. auch n-Butan an einem speziellen Dehydrierungskatalysator weitgehend selektiv zu Butadien dehydriert wird, das dann in einem weiteren Schritt an einem $V_2O_5$-$P_2O_5$-Katalysator zu MSA oxidiert wird. Hinweise für den Vorteil eines solchen Vorgehens zeigen die durchgeführten Berechnungen zur Oxidation von Butadien, wobei die beispielsweise bei einer konstanten Reaktionstemperatur von 450°C berechnete Selektivität für MSA ausgehend von Butadien etwa 60% größer als die der Oxidation von Buten war. Inwieweit jedoch unter diesen Bedingungen Transportvorgänge zu berücksichtigen sind, kann gegenwärtig nicht entschieden werden, da diese Ergebnisse für einen Bereich berechnet wurden, der experimentell nicht abgesichert ist. Die berechnete Selektivität an MSA für diese Reaktionstemperatur bei einer Butadieneintrittskonzentration von 0.8 Vol% steht mit 67.3 % auch in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen an einem V-P-Ti-Katalysator, wobei bei gleicher Eintrittstemperatur und Eintrittskonzentration eine Selektivität an MSA von 66.3 % erhalten wurde [81]. Bei diesen Messungen wurde die Reaktorwand mit

einer 4 %-igen wässriger Lösung aus $Fe(H_2PO_4)_2$ vorbehandelt, um die nichtkatalytische Oxidation des Butadiens an der Reaktorwand zu verhindern. Ohne diese Vorbehandlung wurde nur eine MSA-Selektivität von 26.4 % erzielt [81].

Zum Abschluß der Diskussion soll zusammenfassend herausgestellt werden:
Die Oxidation von Buten mit Luftsauerstoff stellt eine komplexe Reaktion dar, die über mehrere Zwischen- und Nebenreaktionen verläuft. Der kinetischen Beschreibung des Reaktionsablaufs der Oxidation von Buten wurde folgendes Reaktionsschema zugrundegelegt:




Dieses Schema, das hinsichtlich der getrennten Erfassung von CO und $CO_2$ eine Erweiterung des bisherigen Kenntnisstandes bedeutet, enthält neben Nebenprodukten, die ausgehend von Butadien auf der Katalysatoroberfläche gebildet werden, auch solche, die in der Gasphase durch Diels-Alder und/oder Polymerisation gebildet werden.

Hinsichtlich des ablaufenden Reaktionsmechanismus wurden Hinweise erhalten, daß der Gittersauerstoff des Katalysators von der Form $O^{2-}$ die selektive Oxidation von Buten zu MSA bewirkt. Diese Hinweise wurden insbesondere dadurch erhalten, daß beim Einsatz von Buten mit Stickstoff unter Reaktionsbedingungen, bei denen hauptsächlich die Isomerisierung von Buten [illegible] (hierbei 453°C), auch Butadien als Reaktionsprodukt erhalten wurde, nachdem der Katalysator mit Luftsauerstoff reoxidiert worden war. Butadien konnte aber auf dem Katalysator unter diesen Bedingungen nur durch den Gittersauerstoff durch oxydative Dehydrierung gebildet werden.

Die jeweiligen Verbrauchs- und Bildungsgeschwindigkeiten der einzelnen Edukte bzw. Produkte konnten mit Ausnahme der Bildungsgeschwindigkeit von $CO_2$ aus Butadien sowie der in der Abgasmasse gebildeten Produkte mit einem Redoxmodell nach Mars und van Krevelen [32] bzw. mit dem formal gleichen "Steady-State-Adsorptionsmodell" nach Shelstad et al. [56] beschrieben werden.

Der Vergleich zwischen der Vorausberechnung von Produktverteilungen für den katalytischen Festbettreaktor und entsprechenden Experimenten führten im Rahmen der Meßgenauigkeit zu relativ guten Übereinstimmungen.

Um die Ausbeute an MSA zu maximieren, erscheinen aufgrund der ermittelten kinetischen Parameter möglichst hohe Oxidationsumsätze (≈100 %) und hohe Reaktionstemperaturen am geeignetsten, solange das gewünschte Endprodukt MSA nicht zu CO und/oder $CO_2$ oxidiert wird. Auf 450°C extrapolierte kinetische Parameter für den Reaktionsablauf der Oxidation von Buten lassen vermuten, daß bei dieser Reaktionstemperatur die Ausbeute an MSA nur unwesentlich durch die Buteneingangskonzentration beeinflußt wird.

## 10. Symbolverzeichnis

| | | |
|---|---|---|
| $A_i$ | C-Atom | Ausbeute der Komponente i |
| a | $m^{-1}$ | Austauschfläche pro Katalysatorbettvolumen |
| $c_i$ | | Konzentration der Spezies i |
| $c_p$ | J/kg K | Wärmekapazität |
| D | $cm^2/s$ | Diffusionskoeffizient |
| $d_p$ | m | Korndurchmesser |
| G | $kg/m^2$ s | Massenfluß |
| $\Delta H_R$ | kJ/mol | Reaktionsenthalpie |
| $\alpha$ | kJ/K s $m^2$ | Wärmeübergangszahl |
| $j_D$ | - | Colburn-Koeffizient für den Stofftransport |
| $j_H$ | - | Colburn-Koeffizient für den Wärmetransport |
| $K_i$ | $bar^{-1}$ | Adsorptionsgleichgewichtskonstante der Komponente i |
| $k_i$ | mol/h $g_{Kat}$ bar | Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Komponente i |
| $k_i^*$ | mol/h $cm^3_{Kat}$ bar | auf das gesamte Leerraumvolumen $V_{homog.}$ des Reaktors bezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante |
| $k_G$ | m / s | Stoffübergangszahl |
| L | m | a.) Länge des Katalysatorbettes<br>b.) charakteristische Länge |
| l | | reduziertes Katalysatorzentrum |
| M | | Molekulargewicht |
| $m_{Kat}$ | g | Katalysatormasse |
| $\dot{n}_i$ | kg mol/$m^2$ s | Molenstrom der Komponente i |
| ol | | oxidiertes Katalysatorzentrum |
| p | bar | Druck |
| Pr | - | Prandtl-Zahl |
| R | | a.) allgemeine Gaskonstante<br>b.) Rohrradius |
| $Re_p$ | - | modifizierte Reynolds-Zahl |
| r | - | Radius |

| | | |
|---|---|---|
| $r_i$ | mol/h $g_{Kat}$ | Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i bezogen auf die Katalysatormasse |
| $r_i^+$ | mol/h $cm^3$ bar | auf das gesamte Leerraumvolumen $V_{homog.}$ des Reaktors bezogene Reaktionsgeschwindigkeit |
| S | $m^2/g$ | spezifische Oberfläche |
| $S_i$ | C-Atom% | Selektivität der Komponente i |
| T | °C , K | Temperatur |
| $U_i$ | % | Umsatz der Komponente i |
| V | $cm^3$ | Reaktorvolumen |
| $\dot{V}$ | Nl/h | Volumenstrom pro Zeiteinheit |
| z | m | Länge |
| . | kJ/K s $m^2$ | Wärmeübergangszahl |
| : | | Regressionsparameter |
| . | - | Lückengrad des Katalysators |
| $\varepsilon_{Kat}$ | - | Porosität des Katalysatorkorns |
| .. | - | Porennutzungsgrad |
| . | kg m/s | Viskosität |
| . | $g/cm^3$ | Dichte |
| : | - | dimensionsloser Modulus |
| . | - | Labyrinthfaktor |

Indices

| | |
|---|---|
| B | Buten |
| BD | Butadien |
| CO | Kohlenmonoxid |
| $CO_2$ | Kohlendioxid |
| F | Furan |
| Kat | Katalysator |
| MSA | Maleinsäureanhydrid |
| $O_2$ | Sauerstoff |

## 11. Literatur- und Quellenverzeichnis


1. H. Haase, Chem.-Ing.-Techn. 44, 80 (1972)
2. G. Wurzbacher, Chem.-Ing.-Techn. 45, 1297 (1973)
3. K. Wohlfahrt und G. Emig, Hydrocarbon Proc. 60 (6), 83 (1980)
4. M. Ai und S. Suzuki, Bull.Chem.Soc.Jpn. 47(12),3074 (1974)
5. D.J. Hucknall, "Selective Oxidation of Hydrocarbons", Academic Press, London (1974)
6. M. Ai, Bull.Chem.Soc.Jpn. 43(11),3490 (1970)
7. M. Nakamura, K. Kawai und Y. Fujiwara, J.Catal. 34,345 (1974)
8. M. Ai, Sekiyu Gakkai Shi 14(5),324 (1971)
9. R.J. Sampson und D. Shooter, Oxid.Combust.Rev. 1,225 (1965)
10. Yu.D. Kernos und B.L. Moldavskii, Neftekhimiya 2,519 (1962)
11. V.I. Ostroushko, Yu.D. Kernos und S.D. Saratova und B.L. Moldavskii, Neftekhimiya 9(6),886 (1969)
12. M. Ai, P. Boutry und R. Montarnal, Bull.Soc.Chim.Fr. 8-9, 2775 (1970)
13. P. Boutry und R. Montarnal, C.R.Acad.Sci.,Paris, Ser. C. 263, 1102 (1966)
14. J.C. Delgrange und M. Blanchard, Bull.Soc.Chim.Fr. 7,1093 (1971)
15. V.I. Ostroushko, Yu.D. Kernos und I.I. Ioffe, Neftekhimiya 12(3), 362 (1972)
16. H. Seeboth, B. Kubias, H. Wolf und B. Lücke, Chem.Techn.(Leipzig) 28(12),730 (1976)
17. M. Dente, E. Ranzi, O.D. Quiroga und G. Biardi, Chim.Ind.(Milan) 55(7),563 (1973)
18. P. Sunderland, Ind.Eng.Chem., Prod.Res.Dev. 15(2),90 (1976)
19. R.H. Bretton, S.W. Wan und B.F. Dodge, Ind.Eng.Chem. 44,594 (1952)
20. P.H. Calderbank, K. Chandrasekharan und C. Fumagalli, Chem.Eng. Sci. 32,1435 (1977)
21. C.F. Cullis, Ind.Eng.Chem. 59,18 (1967)
22. R.L. Varma und D.N. Saraf, J.Catal. 55,361 (1978)
23. R. Fricke, H.-G. Jerschkewitz, G.Lischke und G. Öhlmann, Z.anorg. allg.Chem. 448,23 (1979)
24. J. Haber, Z.Chem. 13,241 (1973)
25. D. Brkić und F. Trifirò, Ind.Eng.Chem., Prod.Res.Dev. 18(4), 333 (1979)

26. D. Vanhove, S. Rithi Op, A. Fernandez und M. Blanchard, J.Catal. 57,253 (1979)
27. M. Akimoto und E. Echigoya, J.Catal. 29,191 (1973)
28. M. Akimoto, M. Usami und E. Echigoya, Bull.Chem.Soc.Jpn. 51(8),2195 (1978)
29. Kh.I. Sadyhova, T.N. Shakhtakhtinskii und Z.M. Elchieva, Azerb.Khim.Zh. 1967(2),68
30. R.G. Azimov, A.G. Abilov und T.N. Shakhtakhtinskii, Azerb. Khim.Zh. 1975(2),14
31. M. Ai, P. Boutry, R. Montarnal und G. Thomas, Bull.Soc.Chim. Fr. 8-9,2783 (1970)
32. P. Mars und D.W. van Krevelen, spec.Suppl.to Chem.Eng.Sci. 3,41 (1954)
33. M.J.D. Powell, Computer J. 7,303 (1965)
34. R. Fletcher und M.J.D. Powell, Computer J. 6,163 (1963)
35. G. Buzzi-Ferraris, Ing.Chim.Ital. 4,171,178 (1968)
36. R. Adler, J. Nelles, H. Jankowski, B. Kubias und C. Salzer, Chem.Techn.(Leipzig) 31,15 (1979)
37. E. Kreyszig, "Statistische Methoden und ihre Anwendungen", Vandenhoeck & Ruprecht, 6. Aufl., Göttingen (1977)
38. Y. Bard, "Nonlinear Parameter Estimation", Academic Press, New York (1974)
39. J.M. Berty, Chem.Eng.Progr. 70(5),78 (1974)
40. F. Trifiro, C. Banfi, G. Caputo, P. Forzatti und I. Pasquon, J.Catal. 30,393 (1973)
41. P. Céntola, R. Del Rosso, G. Terzaghi, G. Mazzocchia und E. Albertario, Chim.Ind.(Milan) 54,703 (1972)
42. J.E. Germain und L. Laugier , Bull.Soc.Chim.Fr. 1972,2910
43. C. Laguerie und M. Aubry, J.Chromatogr. 101,357 (1974)
44. O. Kiser, T.Q. Quach, D. Klvana und B.Gilot, J.Chromatogr. 151,81 (1978)
45. J. Hriňák, Z. Šťota und J. Kalamár, J.Chromatogr. 29,224 (1967)
46. A. Di Lorenzo, J.Chromatogr. 55,303 (1971)
47. R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, 2. Aufl., Bd. 4, 2. Teil, 203 (1969)

48. S. Plischke, private Mitteilung (1980)
49. O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", Wiley, New York (1962)
50. R.B. Bird, W.E. Stewart und E.N. Lightfoot, "Transport Phenomena", Wiley, New York (1969)
51. A. Sen Gupta und G. Thodos, AIChE J. 8,608 (1962)
52. D.E. Mears, Ind.Eng.Chem., Proc.Des.Dev. 10,541 (1971)
53. C.N. Satterfield, "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", MIT Press, Cambridge/Mass. (1970)
54. J.B. Anderson, Chem.Eng.Sci., 18,147 (1963)
55. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss und R.B. Bird, "Molekular Theory of Gases and Liquids", Wiley, New York (1954)
56. K.A. Shelstad, J. Downie und W.F. Graydon, Can.J.Chem.Eng. 38,102 (1960)
57. K. Hertwig, K. Lucas, W. Flock und H. Bucka, Chem.Techn. (Leipzig) 24(7),393 (1972)
58. B. Müller und M. Baerns, Chem.-Ing.-Techn. 52(10),826 (1980)
59. A. Ramstetter und B. Müller, Programmbeschreibung des Rechenprogramms PROB 3 am Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-Universität Bochum (1981)
60. B.A. Finnlayson, Cat.Rev.-Sci.Eng. 10(1),69-138 (1974)
61. M. Baerns, private Mitteilung (1981)
62. D. Le Duy, private Mitteilung (1981)
63. J. Downie, K.A. Shelstad und W.F. Graydon, Can.J.Chem.Eng. 39,201 (1961)
64. K. Chandrasekharan und P.H. Calderbank, Chem.Eng.Sci. 35, 1523 (1980)
65. I.S. Jaswal, R.F. Mann, J.A. Juusola und J. Downie, Can.J. Chem.Eng. 47,284 (1969)
66. R. Hayashi, R.R. Hudgins und W.F. Graydon, Can.J.Chem.Eng. 41,220 (1963)
67. J.A. Juusola, R.F. Mann und J. Downie, J.Catal. 17,106 (1970)
68. R.F. Mann und J. Downie, Can.J.Chem.Eng. 46,71 (1968)
69. J. Herten und G.F. Froment, Ind.Eng.Chem.Proc.Design Dev. 7,516 (1968)

70. P. Felix und G. Gut, Chimia 25,398 (1971)
71. G.W. Young und H.L. Greene, J.Catal. 50,258 (1977)
72. R.F. Mann und D. Tycholiz, Can.J.Chem.Eng. 58,545 (1980)
73. A. Zein El Deen und M. Baerns, Proccedings of the Vth Ibero-American Symposium on Catalysis, Vol. 2,67 (1979)
74. D.L. Trimm, J. Corrie und W. Lam, J.Catal. 60,476 (1979)
75. E. Pilarczyk, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum (1977)
76. J. Jung, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum (1978)
77. G. Löwenthal, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum (1979)
78. M. Akimoto und E. Echigoya, Bull.Japan Petrol.Inst. 16(1), 8 (1974)
79. H. Heller, G. Lenz und R. Thiel, I.Chem.E.Symposium Series No.50,121
80. K. Wohlfahrt, Dissertation, Universität Erlangen (1980)
81. S. Umemura, K. Ohdan, F. Sakai, Y. Bando und M. Fujinaga, Jpn.Kokai Tokkyo Koho 7946,712 (1979)
82. H.C. Lee und J.B. Butt, J.Catal. 49,320 (1977)

# 12. Anhang

## 12.1 Meßergebnisse

Im folgenden sind die im Kreislaufreaktor gemessenen Produktverteilungen der Oxidation von Buten sowie Butadien aufgelistet. Die Katalysatormasse betrug bei allen Messungen 59.94 g. Die Drehzahl der Reaktorturbine wurde mit 1500 rpm konstant gehalten. Lediglich bei Versuch Nr. 23 wurde die Drehzahl auf 2000 rpm erhöht, um den Einfluß des äußeren Stoff- bzw. Wärmeübergangs auf die gemessenen Produktverteilungen zu untersuchen.

Aus den Angaben können die für die kinetische Auswertung erforderlichen Verbrauchsgeschwindigkeiten von n-Buten und Butadien-1,3 sowie die Bruttobildungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Komponenten wie folgt berechnet werden:

Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten bzw. Butadien

$$-r_i\ [\text{mol/h}\ g_{Kat}] = \frac{V_i[\text{Nl/h}]\ U_i[\%]}{22.4\ [\text{Nl/mol}]\ 59.94\ [g_{Kat}]\ 100}$$

wobei: $U_i = U_G - A_{\text{cis-2-Buten}} - A_{\text{trans-2-Buten}}$ [%]

$U_G$ = Gesamtumsatz [%]

$A_i$ = Ausbeute der Komponente i [%]

V = Durchsatz [Nl/h]

Bildungsgeschwindigkeit von Reaktionsprodukten

$$r_i\ [\text{mol/h}\ g_{Kat}] = \frac{V_j\ [\text{Nl/h}]\ A_i\ [\%]}{22.4\ [\text{Nl/mol}]\ 59.94\ [g_{Kat}]\ 100}$$

wobei: i = jeweiliges Reaktionsprodukt

j = Buten bzw. Butadien

Die jeweiligen Buten- bzw. Butadienpartialdrucke im Reaktor lassen sich aus den Angaben folgendermaßen berechnen:

$$p_i = \frac{c_{i_o}}{100} \left(1 - \frac{U_i}{100}\right) P$$

wobei: $c_{i_o}$ = Konzentration von Buten bzw. Butadien am Reaktoreintritt [Mol %]

$P$ = Gesamtdruck [bar]

Die Selektivität wird aus der Ausbeute und dem Oxidationsumsatz berechnet:

$$S_i \text{ [C-Atom\%]} = \frac{A_i \text{[C-Atom\%]} \cdot 100}{U_{Ox} \text{ [\%]}}$$

wobei: $U_{ox}$ = Oxidationsumsatz ≙ Umsatz zu sauerstoffhaltigen Produkten

| Meßreihe | | Oxidation von Buten-(1) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Versuchsnummer | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Reaktortemp. | [°C] | 377 | 377 | 377 | 377 | 377 |
| Reaktordruck | [bar] | 1,023 | 1,023 | 1,023 | 1,023 | 1,023 |
| Durchsatz Luft | [Nl/h] | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| Durchsatz $N_2$ | [Nl/h] | - | - | - | - | - |
| Durchsatz KW | [Nl/h] | 1,20 | 1,46 | 1,00 | 0,49 | 1,19 |
| Konz. KW v.R. | [Mol%] | 1,00 | 1,22 | 0,83 | 0,41 | 0,99 |
| Gesamtumsatz | | 51,5 | 47,3 | 52,4 | 54,6 | 50,4 |
| Produkte | | A = Ausbeute [C-Atom%] | | | | |
| 1-Buten | | 48,5 | 52,7 | 47,6 | 45,4 | 49,6 |
| trans-2-Buten | | 6,6 | 7,6 | 6,3 | 5,1 | 6,9 |
| cis-2-Buten | | 5,9 | 7,0 | 5,6 | 4,5 | 6,1 |
| Butadien | | 3,4 | 3,5 | 3,2 | 2,5 | 3,3 |
| Crotonaldehyd | | 0,1 | 0,1 | < 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Furan | | 1,6 | 1,3 | 1,6 | 2,1 | 1,5 |
| MSA | | 5,2 | 3,6 | 5,6 | 9,2 | 5,7 |
| i-Butyraldehyd | | - | - | - | - | - |
| Methacrolein | | 1,6 | 1,2 | 1,7 | 2,1 | 1,6 |
| Methylethylketon | | 0,4 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,4 |
| Butandion | | 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | 0,1 | - |
| Essigsäure | | 0,5 | 0,3 | 0,5 | 0,5 | 0,4 |
| Propionsäure | | < 0,1 | - | 0,1 | - | - |
| Acrylsäure | | 0,3 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,2 |
| CO | | 4,7 | 3,7 | 5,3 | 6,8 | 4,9 |
| $CO_2$ | | 3,9 | 3,8 | 4,5 | 5,0 | 4,3 |
| Σ C | | 82,8 | 85,2 | 82,6 | 84,2 | 85,0 |

| Meßreihe | | Oxidation von Buten-(1) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Versuchsnummer | | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Reaktortemp. | [°C] | 377 | 377 | 377 | 377 | 377 |
| Reaktordruck | [bar] | 1.043 | 1.043 | 1.027 | 1.027 | 1.027 |
| Durchsatz Luft | [Nl/h] | 90 | 60 | 120 | 120 | 120 |
| Durchsatz $N_2$ | [Nl/h] | 30 | 60 | - | - | - |
| Durchsatz KW | [Nl/h] | 1,18 | 1,18 | 2,45 | 0,72 | 2,18 |
| konz. KW v.R. | [Mol%] | 0,98 | 0,98 | 2,04 | 0,60 | 1,82 |
| Gesamtumsatz | | 49,2 | 44,3 | 43,8 | 52,0 | 44,8 |
| Produkte | | A = Ausbeute [C-Atom%] | | | | |
| 1-Buten | | 50,8 | 55,7 | 56,2 | 48,0 | 55,2 |
| trans-2-Buten | | 7,7 | 8,8 | 8,6 | 5,6 | 8,3 |
| cis-2-Buten | | 6,9 | 8,1 | 7,7 | 4,8 | 7,4 |
| Butadien | | 3,6 | 3,4 | 3,3 | 3,4 | 3,2 |
| Crotonaldehyd | | 0,1 | < 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Furan | | 1,3 | 0,9 | 0,9 | 2,0 | 1,0 |
| MSA | | 3,7 | 1,7 | 1,5 | 8,8 | 2,1 |
| i-Butyraldehyd | | - | 0,1 | 0,1 | - | - |
| Methacrolein | | 1,4 | 0,8 | 0,8 | 2,0 | 1,0 |
| Methylethylketon | | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 0,3 |
| Butandion | | < 0,1 | < 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Essigsäure | | 0,3 | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 0,1 |
| Propionsäure | | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| Acrylsäure | | - | < 0,1 | < 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| CO | | 4,1 | 2,6 | 3,1 | 7,3 | 3,6 |
| $CO_2$ | | 4,3 | 3,5 | 4,2 | 5,3 | 4,6 |
| C | | 84,4 | 86,0 | 87,1 | 88,4 | 87,1 |

| Meßreihe | | Oxidation von Buten-(1) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Versuchsnummer | | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| Reaktortemp. | [°C] | 377 | 395 | 395 | 395 | 395 |
| Reaktordruck | [bar] | 1,027 | 1,024 | 1,024 | 1,024 | 1,024 |
| Durchsatz Luft | [Nl/h] | 120 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| Durchsatz $N_2$ | [Nl/h] | - | - | - | - | - |
| Durchsatz KW | [Nl/h] | 1,20 | 1,52 | 1,83 | 2,10 | 1,19 |
| Konz. KW v.R. | [Mol%] | 1,00 | 1,01 | 1,22 | 1,40 | 0,79 |
| Gesamtumsatz | [%] | 51,7 | 53,5 | 51,8 | 51,2 | 52,6 |
| Produkte | | A = Ausbeute [C-Atom%] | | | | |
| 1-Buten | | 48,3 | 46,5 | 48,2 | 48,8 | 47,4 |
| trans-2-Buten | | 6,4 | 4,3 | 4,6 | 5,0 | 4,1 |
| cis-2-Buten | | 5,6 | 3,8 | 4,1 | 4,4 | 3,8 |
| Butadien | | 2,9 | 2,6 | 2,8 | 3,0 | 2,5 |
| Crotonaldehyd | | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,1 |
| Furan | | 1,6 | 1,9 | 1,5 | 1,7 | 1,8 |
| MSA | | 6,7 | 8,3 | 7,1 | 6,8 | 7,8 |
| i-Butyraldehyd | | 0,1 | - | - | 0,1 | 0,1 |
| Methacrolein | | 1,7 | 1,8 | 1,3 | 1,5 | 1,7 |
| Methylethylketon | | 0,4 | 0,4 | 0,1 | 0,4 | 0,3 |
| Butandion | | < 0,1 | 0,1 | < 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Essigsäure | | 0,5 | 0,6 | 0,5 | 0,6 | 0,5 |
| Propionsäure | | < 0,1 | < 0,1 | - | 0,1 | 0,1 |
| Acrylsäure | | 0,3 | 0,4 | < 0,1 | 0,4 | 0,1 |
| CO | | 6,1 | 7,8 | 7,2 | 6,8 | 7,5 |
| $CO_2$ | | 5,1 | 5,2 | 5,4 | 5,3 | 5,0 |
| Σ C | | 85,8 | 83,8 | 82,9 | 85,2 | 82,8 |

| Meßreihe | | Oxidation von Buten-(1) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Versuchsnummer | | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| Reaktortemp. | [°C] | 395 | 395 | 395 | 395 | 395 |
| Reaktordruck | [bar] | 1,024 | 1,024 | 1,024 | 1,024 | 1,025 |
| Durchsatz Luft | [Nl/h] | 150 | 150 | 112,5 | 90 | 150 |
| Durchsatz $N_2$ | [Nl/h] | - | - | 37,5 | 60,0 | - |
| Durchsatz KW | [Nl/h] | 0,63 | 1,52 | 1,52 | 1,50 | 0,92 |
| Konz. KW v.R. | [Mol%] | 0,42 | 1,01 | 1,01 | 1,00 | 0,61 |
| Gesamtumsatz | [%] | 54,9 | 51,5 | 49,6 | 47,8 | 52,4 |
| Produkte | | A = Ausbeute [C-Atom%] | | | | |
| 1-Buten | | 45,1 | 48,5 | 50,4 | 52,2 | 47,6 |
| trans-2-Buten | | 3,2 | 4,4 | 5,1 | 5,6 | 3,4 |
| cis-2-Buten | | 2,9 | 4,0 | 4,5 | 5,0 | 3,1 |
| Butadien | | 1,9 | 2,6 | 2,8 | 2,9 | 1,9 |
| Crotonaldehyd | | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Furan | | 2,0 | 1,8 | 1,3 | 1,5 | 2,0 |
| MSA | | 9,3 | 7,3 | 6,4 | 5,4 | 9,7 |
| i-Butyraldehyd | | 0,1 | 0,1 | - | 0,1 | 0,1 |
| Methacrolein | | 1,8 | 1,7 | 1,2 | 1,4 | 1,8 |
| Methylethylketon | | 0,3 | 0,4 | 0,1 | 0,3 | 0,3 |
| Butandion | | 0,1 | 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | 0,1 |
| Essigsäure | | 0,3 | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,5 |
| Propionsäure | | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | - |
| Acrylsäure | | 0,1 | 0,1 | < 0,1 | 0,1 | 0,3 |
| CO | | 8,5 | 7,4 | 6,5 | 5,5 | 8,4 |
| $CO_2$ | | 5,3 | 5,2 | 4,9 | 4,7 | 5,4 |
| Σ C | | 81,0 | 84,2 | 83,7 | 85,2 | 84,7 |

| Meßreihe | | Oxidation von Buten-(1) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Versuchsnummer | | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 |
| Reaktortemp. | [°C] | 395 | 395 | 395 | 362 | 362 |
| Reaktordruck | [bar] | 1,025 | 1,025 | 1,025 | 1,023 | 1,023 |
| Durchsatz Luft | [Nl/h] | 150 | 150 | 150 | 75 | 75 |
| Durchsatz $N_2$ | [Nl/h] | - | - | - | - | - |
| Durchsatz KW | [Nl/h] | 0,30 | 1,49 | 1,49 | 0,75 | 0,90 |
| Konz. KW v.R. | [Mol%] | 0,20 | 0,99 | 0,99 | 1,00 | 1,20 |
| Gesamtumsatz | [%] | 56,0 | 51,5 | 51,6 | 58,5 | 52,8 |
| Produkte | | A = Ausbeute [C-Atom%] | | | | |
| 1-Buten | | 44,0 | 48,5 | 48,4 | 41,5 | 47,2 |
| trans-2-Buten | | 1,8 | 4,0 | 4,0 | 6,7 | 8,6 |
| cis-2-Buten | | 1,4 | 3,7 | 3,8 | 5,7 | 7,4 |
| Butadien | | 0,9 | 2,3 | 2,4 | 2,8 | 3,1 |
| Crotonaldehyd | | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Furan | | 2,7 | 1,8 | 1,8 | 1,6 | 1,2 |
| MSA | | 9,0 | 8,1 | 8,1 | 6,6 | 3,4 |
| i-Butyraldehyd | | - | - | 0,1 | - | - |
| Methacrolein | | 0,7 | 1,7 | 1,7 | 2,0 | 1,5 |
| Methylethylketon | | 0,2 | 0,4 | 0,3 | 0,4 | 0,4 |
| Butandion | | < 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | < 0,1 |
| Essigsäure | | 0,2 | 0,6 | 0,6 | 0,9 | 0,5 |
| Propionsäure | | < 0,1 | 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| Acrylsäure | | 0,2 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| CO | | 10,0 | 7,8 | 7,7 | 6,4 | 4,5 |
| $CO_2$ | | 5,7 | 4,9 | 4,9 | 4,8 | 4,7 |
| Σ C | | 76,9 | 84,4 | 84,1 | 79,7 | 82,7 |

| Meßreihe | | Oxidation von Buten-(1) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Versuchsnummer | | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| Reaktortemp. | [°C] | 362 | 362 | 362 | 362 | 362 |
| Reaktordruck | [bar] | 1,023 | 1,023 | 1,023 | 1,011 | 1,011 |
| Durchsatz Luft | [Nl/h] | 75 | 75 | 75 | 75 | 56,3 |
| Durchsatz $N_2$ | [Nl/h] | - | - | - | - | 18,8 |
| Durchsatz KW | [Nl/h] | 1,05 | 0,63 | 0,31 | 0,75 | 0,76 |
| Konz. KW v.R. | [Mol%] | 1,40 | 0,84 | 0,41 | 1,00 | 1,01 |
| Gesamtumsatz | [%] | 47,5 | 55,2 | 61,1 | 59,1 | 46,1 |
| Produkte | | A = Ausbeute [C-Atom%] | | | | |
| 1-Buten | | 52,5 | 44,8 | 38,9 | 40,9 | 53,9 |
| trans-2-Buten | | 9,9 | 7,5 | 4,6 | 6,7 | 10,0 |
| cis-2-Buten | | 8,7 | 6,4 | 4,1 | 5,6 | 8,7 |
| Butadien | | 3,0 | 2,8 | 1,7 | 2,7 | 3,2 |
| Crotonaldehyd | | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Furan | | 1,0 | 1,2 | 1,9 | 1,6 | 1,0 |
| MSA | | 2,0 | 6,8 | 9,7 | 6,2 | 2,1 |
| i-Butyraldehyd | | 0,1 | - | - | 0,1 | - |
| Methacrolein | | 1,1 | 1,6 | 2,3 | 1,9 | 1,2 |
| Methylethylketon | | 0,4 | 0,1 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Butandion | | < 0,1 | < 0,1 | 0,1 | 0,1 | < 0,1 |
| Essigsäure | | 0,4 | 0,7 | 0,9 | 1,7 | 0,4 |
| Propionsäure | | < 0,1 | < 0,1 | 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| Acrylsäure | | < 0,1 | < 0,1 | 0,1 | 0,2 | - |
| CO | | 3,2 | 6,8 | 9,1 | 6,4 | 3,4 |
| $CO_2$ | | 4,1 | 5,5 | 5,4 | 4,7 | 4,3 |
| Σ C | | 86,5 | 84,3 | 79,4 | 79,3 | 88,7 |

| Meßreihe | | Oxidation von Buten-(1) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Versuchsnummer | | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 |
| Reaktortemp. | [°C] | 362 | 362 | 362 | 362 | 362 |
| Reaktordruck | [bar] | 1,011 | 1,011 | 1,011 | 1,011 | 1,008 |
| Durchsatz Luft | [Nl/h] | 37,5 | 75 | 75 | 75 | 75 |
| Durchsatz $N_2$ | [Nl/h] | 37,5 | - | - | - | - |
| Durchsatz KW | [Nl/h] | 0,77 | 1,49 | 1,22 | 0,47 | 0,14 |
| Konz. KW v.R. | [Mol%] | 1,02 | 1,99 | 1,62 | 0,63 | 0,19 |
| Gesamtumsatz | [%] | 42,2 | 43,0 | 42,7 | 56,5 | 62,2 |
| Produkte | | A = Ausbeute [C-Atom%] | | | | |
| 1-Buten | | 57,8 | 57,0 | 57,3 | 43,5 | 37,8 |
| trans-2-Buten | | 10,5 | 10,6 | 10,0 | 6,3 | 6,1 |
| cis-2-Buten | | 9,3 | 9,3 | 8,9 | 5,6 | 5,4 |
| Butadien | | 3,0 | 2,9 | 2,9 | 2,4 | 2,7 |
| Crotonaldehyd | | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Furan | | 0,7 | 0,4 | 0,8 | 1,8 | 2,2 |
| MSA | | 1,0 | 0,7 | 1,2 | 8,5 | 11,3 |
| i-Butyraldehyd | | 0,1 | < 0,1 | 0,1 | < 0,1 | 0,1 |
| Methacrolein | | 0,7 | 0,4 | 0,7 | 2,2 | 2,3 |
| Methylethylketon | | 0,3 | 0,1 | 0,3 | 0,4 | 0,3 |
| Butandion | | < 0,1 | - | - | < 0,1 | - |
| Essigsäure | | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,9 | 0,6 |
| Propionsäure | | - | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | 0,1 |
| Acrylsäure | | - | < 0,1 | < 0,1 | 0,2 | 0,2 |
| CO | | 2,0 | 2,0 | 2,6 | 8,4 | 8,3 |
| $CO_2$ | | 2,7 | 3,2 | 3,8 | 6,1 | 5,0 |
| Σ C | | 88,3 | 86,8 | 88,9 | 86,4 | 82,5 |

| Meßreihe | Oxidation von Buten-(1) | | | |
|---|---|---|---|---|
| Versuchsnummer | 36 | 37 | 38 | 39 |
| Reaktortemp. [°C] | 362 | 362 | 362 | 377 |
| Reaktordruck [bar] | 1,008 | 1,008 | 1,008 | 1,027 |
| Durchsatz Luft [Nl/h] | 37,5 | 70 | 70 | 120 |
| Durchsatz $N_2$ [Nl/h] | 37,5 | - | - | - |
| Durchsatz KW [Nl/h] | 0,14 | 1,36 | 0,75 | 1,94 |
| Konz. KW v.R. [Mol%] | 0,19 | 1,81 | 1,00 | 1,62 |
| Gesamtumsatz [%] | 62,3 | 46,0 | 55,4 | 46,6 |
| | | | | |
| Produkte | A = Ausbeute [C-Atom%] | | | |
| 1-Buten | 37,7 | 54,0 | 44,6 | 53,4 |
| trans-2-Buten | 6,1 | 10,0 | 7,4 | 7,8 |
| cis-2-Buten | 5,4 | 8,7 | 6,5 | 7,0 |
| Butadien | 2,8 | 3,0 | 2,8 | 3,2 |
| Crotonaldehyd | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Furan | 2,0 | 0,8 | 1,5 | 1,1 |
| MSA | 10,5 | 1,0 | 5,9 | 2,7 |
| i-Butyraldehyd | - | - | 0,1 | < 0,1 |
| Methacrolein | 2,3 | 0,7 | 1,8 | 1,1 |
| Methylethylketon | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 0,3 |
| Butandion | - | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| Essigsäure | 0,4 | 0,2 | 0,8 | 0,3 |
| Propionsäure | - | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| Acrylsäure | - | < 0,1 | 0,2 | 0,1 |
| CO | 9,4 | 2,5 | 6,5 | 3,8 |
| $CO_2$ | 4,6 | 3,9 | 5,3 | 4,4 |
| | | | | |
| Σ C | 81,6 | 85,2 | 83,9 | 85,3 |

| Meßreihe | Oxidation von Butadien-(1,3) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Versuchsnummer | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 |
| Reaktortemp. [°C] | 377 | 377 | 377 | 377 | 377 |
| Reaktordruck [bar] | 1,021 | 1,021 | 1,021 | 1,021 | 1,021 |
| Durchsatz Luft [Nl/h] | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| Durchsatz $N_2$ [Nl/h] | - | - | - | - | - |
| Durchsatz KW [Nl/h] | 1,25 | 0,31 | 0,90 | 0,70 | 0,18 |
| Konz. KW v.R. [Mol%] | 1,04 | 0,26 | 0,75 | 0,58 | 0,15 |
| Gesamtumsatz [%] | 37,1 | 51,9 | 42,1 | 44,9 | 52,0 |
| Produkte | A = Ausbeute [C-Atom%] | | | | |
| 1-Buten | | | | | |
| trans-2-Buten | | | | | |
| cis-2-Buten | | | | | |
| Butadien | 62,9 | 48,1 | 57,9 | 55,1 | 48,0 |
| Crotonaldehyd | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,3 | 0,3 |
| Furan | 3,0 | 4,2 | 3,4 | 3,6 | 3,8 |
| MSA | 7,2 | 20,4 | 11,2 | 13,7 | 20,6 |
| i-Butyraldehyd | - | - | - | - | - |
| Methacrolein | - | - | - | - | - |
| Methylethylketon | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,2 |
| Butandion | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,02 | 0,1 |
| Essigsäure | - | - | - | - | - |
| Propionsäure | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,1 |
| Acrylsäure | 0,2 | 0,1 | 0,1 | - | - |
| CO | 6,1 | 10,6 | 7,1 | 7,7 | 9,9 |
| $CO_2$ | 6,5 | 6,6 | 6,0 | 6,1 | 6,5 |
| Σ C | 87,7 | 91,6 | 86,9 | 87,1 | 89,5 |

| Meßreihe | | Oxidation von Butadien-(1,3) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Versuchsnummer | | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 |
| Reaktortemp. | [°C] | 377 | 395 | 395 | 395 | 395 |
| Reaktordruck | [bar] | 1,013 | 1,021 | 1,021 | 1,021 | 1,021 |
| Durchsatz Luft | [Nl/h] | 120 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| Durchsatz $N_2$ | [Nl/h] | - | - | - | - | - |
| Durchsatz KW | [Nl/h] | 1,22 | 1,49 | 0,47 | 1,17 | 0,87 |
| Konz. KW v.R. | [Mol%] | 1,02 | 0,99 | 0,31 | 0,78 | 0,58 |
| Gesamtumsatz | [%] | 40,9 | 44,8 | 50,0 | 46,4 | 48,9 |
| Produkte | | A = Ausbeute [C-Atom%] | | | | |
| 1-Buten | | | | | | |
| trans-2-Buten | | | | | | |
| cis-2-Buten | | | | | | |
| Butadien | | 59,1 | 55,2 | 50,0 | 53,6 | 51,1 |
| Crotonaldehyd | | 0,5 | 0,5 | 0,3 | 0,4 | 0,4 |
| Furan | | 3,1 | 3,6 | 4,3 | 3,7 | 3,4 |
| MSA | | 8,9 | 13,2 | 19,3 | 14,2 | 15,4 |
| i-Butyraldehyd | | - | - | - | - | - |
| Methacrolein | | - | - | - | - | - |
| Methylethylketon | | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| Butandion | | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 0,3 |
| Essigsäure | | - | - | - | - | - |
| Propionsäure | | 0,6 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| Acrylsäure | | - | - | - | - | - |
| CO | | 6,6 | 8,3 | 10,3 | 8,5 | 8,8 |
| $CO_2$ | | 6,4 | 6,3 | 6,0 | 6,1 | 5,6 |
| Σ C | | 85,6 | 87,7 | 90,9 | 87,3 | 85,6 |

| Meßreihe | | Oxidation von Butadien-(1,3) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Versuchsnummer | | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 |
| Reaktortemp. | [°C] | 395 | 395 | 362 | 362 | 362 |
| Reaktordruck | [bar] | 1,021 | 1,021 | 1,016 | 1,016 | 1,016 |
| Durchsatz Luft | [Nl/h] | 150 | 150 | 100 | 100 | 100 |
| Durchsatz $N_2$ | [Nl/h] | - | - | - | - | - |
| Durchsatz KW | [Nl/h] | 0,21 | 1,47 | 1,01 | 0,77 | 0,51 |
| Konz. KW v.R. | [Mol%] | 0,14 | 0,98 | 1,01 | 0,77 | 0,51 |
| Gesamtumsatz | [%] | 54,9 | 44,0 | 33,8 | 31,6 | 41,0 |
| Produkte | | A = Ausbeute [C-Atom%] | | | | |
| 1-Buten | | | | | | |
| trans-2-Buten | | | | | | |
| cis-2-Buten | | | | | | |
| Butadien | | 45,1 | 56,0 | 66,2 | 68,4 | 59,0 |
| Crotonaldehyd | | 0,3 | 0,4 | 0,7 | 0,6 | 0,4 |
| Furan | | 4,2 | 3,5 | 3,0 | 3,2 | 4,3 |
| MSA | | 17,6 | 12,3 | 5,2 | 6,5 | 12,9 |
| i-Butyraldehyd | | - | - | - | - | - |
| Methacrolein | | - | - | - | - | - |
| Methylethylketon | | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,5 |
| Butandion | | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 |
| Essigsäure | | - | - | - | - | - |
| Propionsäure | | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,3 |
| Acrylsäure | | - | - | - | - | - |
| CO | | 12,0 | 7,8 | 5,1 | 5,3 | 7,5 |
| $CO_2$ | | 5,5 | 6,1 | 6,3 | 6,8 | 6,0 |
| $\Sigma$ C | | 85,6 | 86,7 | 87,2 | 91,4 | 91,1 |

| Meßreihe | | Oxidation von Butadien-(1,3) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Versuchsnummer | | 55 | 56 | 57 | 58 | 59 |
| Reaktortemp. | [°C] | 362 | 362 | 362 | 362 | 395 |
| Reaktordruck | [bar] | 1,016 | 1,016 | 1,019 | 1,019 | 1,010 |
| Durchsatz Luft | [Nl/h] | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Durchsatz $N_2$ | [Nl/h] | - | - | - | - | - |
| Durchsatz KW | [Nl/h] | 1,21 | 1,01 | 1,25 | 1,01 | 1,00 |
| Konz. KW v.R. | [Mol%] | 1,21 | 1,01 | 1,25 | 1,01 | 1,00 |
| Gesamtumsatz | [%] | 26,3 | 30,5 | 26,3 | 32,4 | 58,0 |
| Produkte | | A = Ausbeute [C-Atom%] | | | | |
| 1-Buten | | | | | | |
| trans-2-Buten | | | | | | |
| cis-2-Buten | | | | | | |
| Butadien | | 73,7 | 69,5 | 73,7 | 67,6 | 42,0 |
| Crotonaldehyd | | 1,0 | 1,2 | 0,9 | 0,6 | 0,6 |
| Furan | | 3,4 | 4,9 | 3,1 | 3,2 | 4,6 |
| MSA | | 2,8 | 4,8 | 2,9 | 4,7 | 18,6 |
| i-Butyraldehyd | | - | - | - | - | - |
| Methacrolein | | - | - | - | - | - |
| Methylethylketon | | 0,8 | 1,3 | 0,5 | 0,4 | 0,7 |
| Butandion | | 0,4 | 0,9 | 0,1 | 0,1 | 0,4 |
| Essigsäure | | - | - | - | - | - |
| Propionsäure | | 0,4 | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,3 |
| Acrylsäure | | - | - | - | - | - |
| CO | | 3,9 | 4,7 | 3,8 | 5,1 | 11,6 |
| $CO_2$ | | 5,7 | 7,0 | 6,0 | 6,3 | 7,4 |
| Σ C | | 92,1 | 94,6 | 91,4 | 88,3 | 86,2 |

| Meßreihe | | Oxidation von Butadien-(1,3) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Versuchsnummer | | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 |
| Reaktortemp. | [°C] | 395 | 395 | 395 | 395 | 362 |
| Reaktordruck | [bar] | 1,010 | 1,010 | 1,010 | 1,010 | 1,016 |
| Durchsatz Luft | [Nl/h] | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Durchsatz $N_2$ | [Nl/h] | - | - | - | - | - |
| Durchsatz KW | [Nl/h] | 0,33 | 0,75 | 0,58 | 0,97 | 0,11 |
| Konz. KW v.R. | [Mol%] | 0,33 | 0,75 | 0,58 | 0,97 | 0,11 |
| Gesamtumsatz | [%] | 65,2 | 58,8 | 60,2 | 55,1 | 50,0 |
| Produkte | | A = Ausbeute [C-Atom%] | | | | |
| 1-Buten | | | | | | |
| trans-2-Buten | | | | | | |
| cis-2-Buten | | | | | | |
| Butadien | | 34,8 | 41,2 | 39,8 | 44,9 | 50,0 |
| Crotonaldehyd | | 0,3 | 0,6 | 0,3 | 0,4 | 0,3 |
| Furan | | 6,1 | 5,0 | 5,1 | 5,3 | 8,0 |
| MSA | | 23,5 | 19,2 | 20,8 | 16,4 | 22,6 |
| i-Butyraldehyd | | - | - | - | - | - |
| Methacrolein | | - | - | - | - | - |
| Methylethylketon | | 0,4 | 0,9 | 0,4 | 0,8 | - |
| Butandion | | 0,2 | 0,7 | 0,2 | 0,3 | - |
| Essigsäure | | - | - | - | - | - |
| Propionsäure | | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | - |
| Acrylsäure | | - | - | - | - | - |
| CO | | 13,2 | 11,1 | 11,4 | 10,4 | 9,1 |
| $CO_2$ | | 6,8 | 6,9 | 6,6 | 7,1 | 5,7 |
| Σ C | | 85,5 | 95,9 | 84,9 | 35,9 | 95,7 |

| Meßreihe | Oxidation von Butadien-(1,3) | |
|---|---|---|
| Versuchsnummer | 65 | 66 |
| Reaktortemp. [°C] | 362 | 362 |
| Reaktordruck [bar ] | 1,016 | 1,016 |
| Durchsatz Luft [Nl/h] | 100 | 100 |
| Durchsatz $N_2$ [Nl/h] | - | - |
| Durchsatz KW [Nl/h] | 0,35 | 0,75 |
| Konz. KW v.R. [Mol%] | 0,35 | 0,75 |
| Gesamtumsatz [%] | 48,9 | 39,9 |
| Produkte | A = Ausbeute [C-Atom%] | |
| 1-Buten | | |
| trans-2-Buten | | |
| cis-2-Buten | | |
| Butadien | 51,1 | 60,1 |
| Crotonaldehyd | 0,3 | 0,5 |
| Furan | 7,0 | 3,3 |
| MSA | 15,2 | 8,9 |
| i-Butyraldehyd | - | - |
| Methacrolein | - | - |
| Methylethylketon | 1,7 | 0,3 |
| Butandion | 0,8 | 0,08 |
| Essigsäure | - | - |
| Propionsäure | 0,2 | 0,3 |
| Acrylsäure | - | - |
| CO | 8,6 | 6,1 |
| $CO_2$ | 6,0 | 5,9 |
| Σ C | 90,9 | 85,5 |

12.2 Eichkurven der Reaktionsprodukte auf der DES-Säule

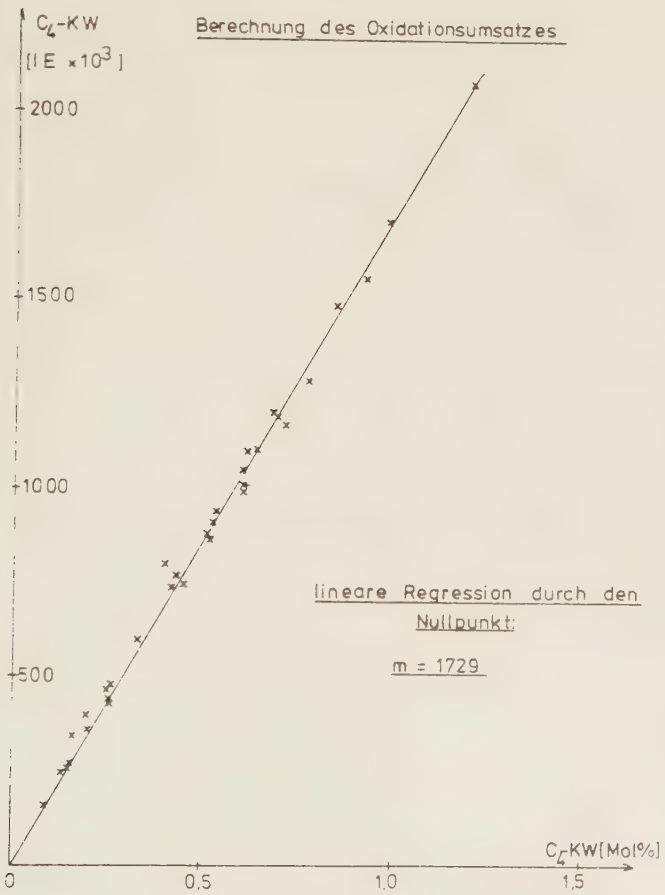



Abb. A1

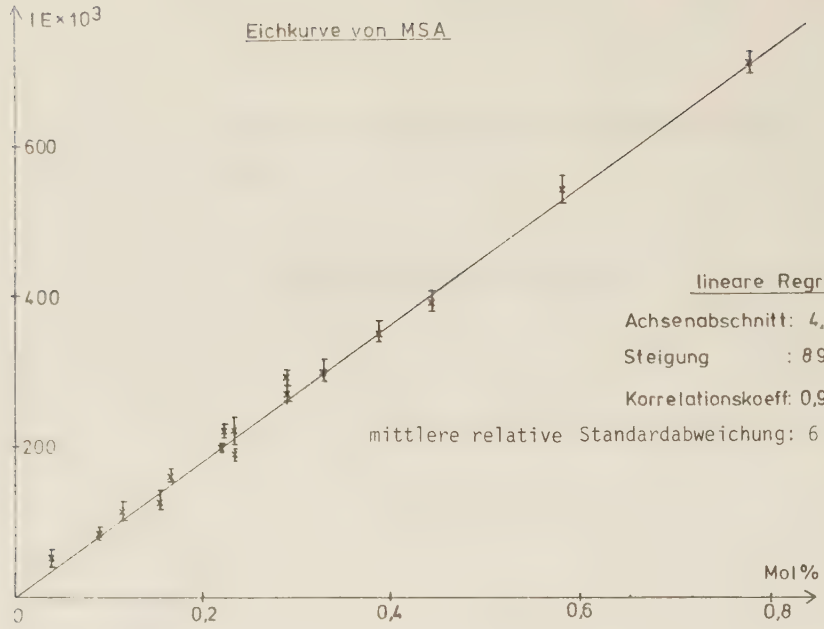
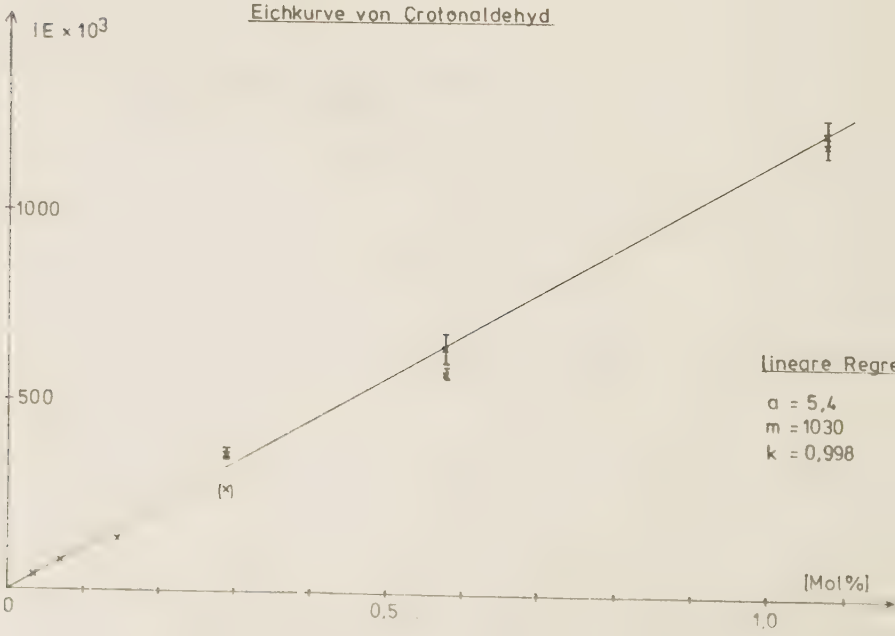

Eichkurve von MSA
IE×10³
600
400
200
0
0,2
0,4
0,6
0,8
Mol%
lineare Regression:
Achsenabschnitt: 4,5
Steigung : 899
Korrelationskoeff: 0,997
mittlere relative Standardabweichung: 6,6%

Abb. A2


Eichkurve von Crotonaldehyd
IE × 10³
1000
500
0
0.5
1.0
[Mol%]
lineare Regre
a = 5,4
m = 1030
k = 0,998

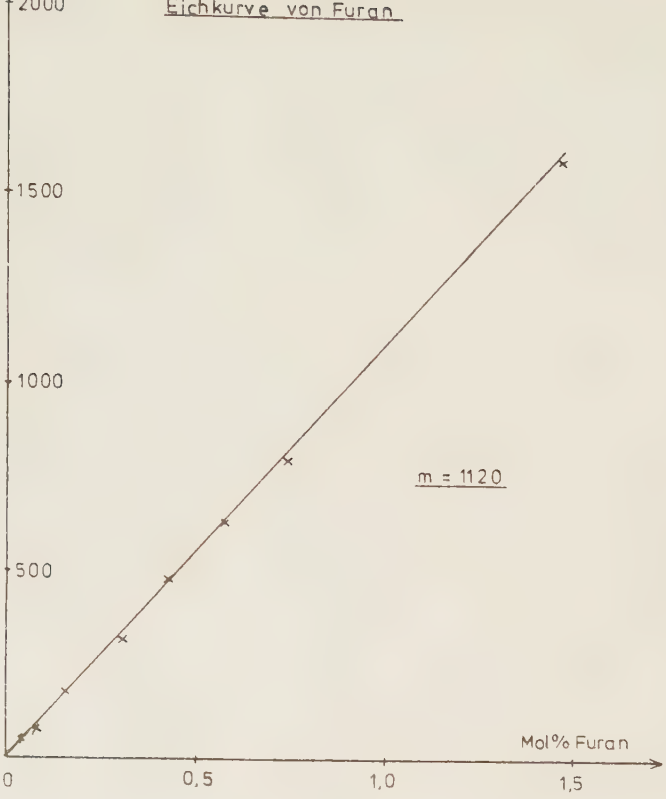

Eichkurve von Furan
2000
1500
1000
500
m = 1120
Mol% Furan
0
0,5
1,0
1,5

Abb. A4

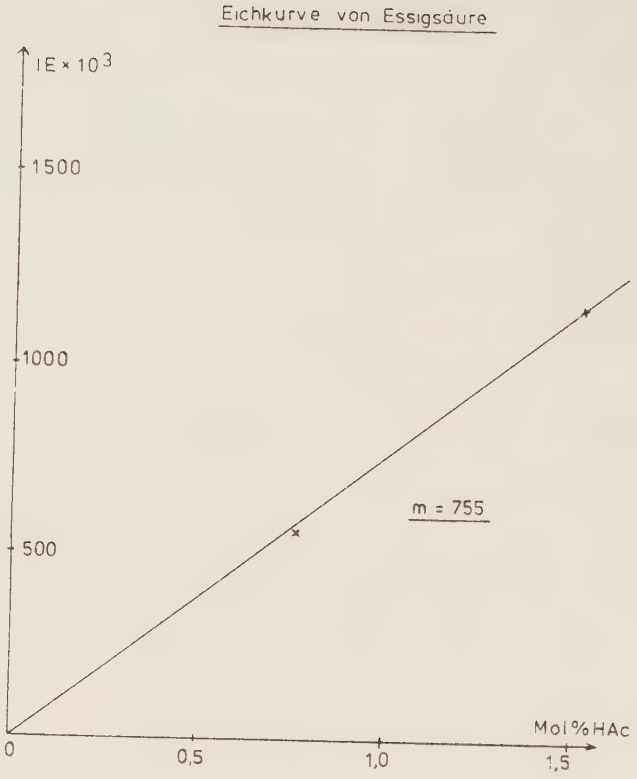

Eichkurve von Essigsäure
IE × 10³
1500
1000
500
m = 755
Mol% HAc
0
0,5
1,0
1,5

Abb. A5

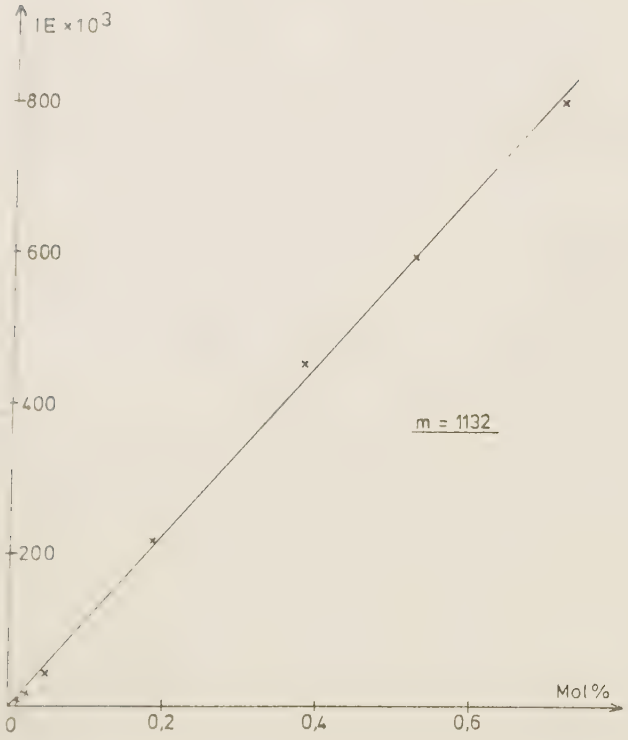



Abb. A6

Eichkurve von Acrylsäure

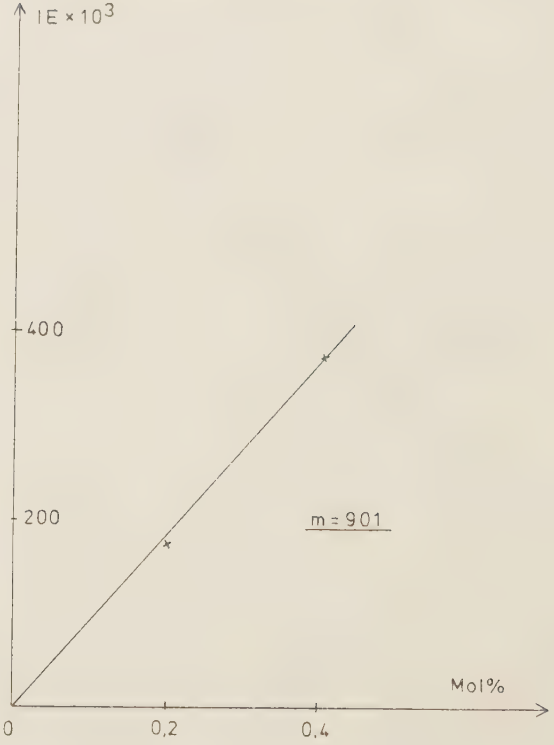



Abb. A7

| s.-Nr. | Gegenstand | Typ | Techn. Daten | Hersteller |
|---|---|---|---|---|
| 101 | Strömungsmesser | L 0,025/19 | n-Buten-(1):0,8-5 l/h | Rota, Wehr |
| 102 | Strömungsmesser | Kapillare | n-Buten-(1):0,1-1,4 l/h | Glasbläserei |
| 103 | Strömungsmesser | L 6,3/250 | Luft:10-260 l/h | Rota, Wehr |
| 104 | Strömungsmesser | L 1,6/70 | Stickstoff:3-70 l/h | Rota, Wehr |
| 101 | Mischkammer | - | dreifach unterteilt | Eigenbau Mechanik |
| 101<br>102<br>103 | Manometer | - | 0-1 bar, Kl.0,6 | Wika |
| 101 | Druckminderer | E11-9-N 570M | n-Buten-(1) bis 30 psi | Air Products |
| 102 | Magnetventil | A 5 | 220 V, 60 Hz | Herion |
| 103 | Feinreduzierventil | C4-B-2 SA | - | Nupro-Company |
| 104 | Druckminderer | - | Luft, ND 200 | Dräger, Lübeck |
| 105 | Reduzierventil | G 3 | Luft,max.:12 bar | Air Liquid |
| 106 | Druckminderer | - | Stickstoff,ND 200 | Dräger, Lübeck |
| 107 | Reduzierventil | G 3 | Stickstoff,max:12 bar | Air Liquid |
| 201 | Heizleiter | HC 103 | 230 V, 240 W, max:450°C | Electrothermal Eng. LTD |
| 202 | Heizleiter | HC 503 | max.:800°C | Electrothermal Eng. LTD |
| 201 | Ultrakryosthat | UK 60 | $T_{min}$:-60°C | Lauda |
| 201 | Kreislaufreaktor | mit innerem Kreisl. | | Autoclave Engineers |
| 202 | Kreislaufreaktor | mit innerem Kreisl. | Max.:450°C,Normaldruck | Eigenbau Glasbläserei |
| C201 | Temperaturregler | P-Regler | bis 600°C | Hartmann & Braun |
| C202 | Temperaturregler | PI-Regler | bis 1000°C | Eigenbau Elektronik |

| s.-Nr. | Gegenstand | Typ | Techn. Daten | Hersteller |
|---|---|---|---|---|
| 301 | URAS | 2 T | Meßküvette=10 mm | Hartmann & Braun |
| 302 | Gaschromatograph | GC 3 BT | 2 x WLD | Shimadzu-LTD |
| 303 | Gaschromatograph | F 22 | 2 x FID | Perkin-Elmer |
| 301/1<br>302/1<br>303/1 | Potentiometerschreiber | Servogor Sb Re647 | 0,5mV bis 100V | BBC/Metrawatt, Nürnberg |
| 302/2<br>303/3 | Integrator | Autolab Minigrator | Eingang:0,01-1,0 V | Spectra-Physics |
| 301 | Heizleiter | HC 103 | 230V,240W,max.:450°C | Electrothermal Eng. LTD |
| 301 | Strömungsmesser | L 0,16/10 | Luft:0,6-12 l/h | Rota, Wehr |
| 302<br>303 | Strömungsmesser | L 0,25/14 | Luft:1,1-15 l/h | Rota, Wehr |
| 301<br>302 | Manometer | - | 0 bis 1 bar, Kl.0,6 | Wika |
| 301<br>302<br>303<br>304<br>305 | Feinreduzierventil | - | - | Crawford-PatD-Swagelok |
| 306<br>307 | Dreiwegehahn | - | - | Legries |
| 401 | Strömungsmesser | L 16/630 | Luft:20-670 l/h | Rota, Wehr |
| 401 | Heizleiter | HC 103 | 230V,240W,max.:450°C | Elektrothermal Eng. LTD |
| 401 | Kühlfalle | - | Material: Stahl | Eigenbau Mechanik |
| 402<br>403<br>404 | Kühlfalle | - | Material: Glas | Eigenbau Glasbläserei |
| 401 | Temperaturregler | P-Regler | max.:600°C | Hartmann & Braun |
| 401 | Wäscher | - | Material: Glas | Eigenbau Glasbläserei |

## 12.4 Verwendete Chemikalien und deren Reinheit

| Substanz | Hersteller | Reinheit |
|---|---|---|
| Buten-(1) | Messer Griesheim | 99% |
| Butadien-(1,3) | Messer Griesheim | 99% |
| Druckluft | Laborversorgung | |
| Synthetische Luft | Messer Griesheim | KW-frei,20/21% $O_2$ |
| Maleinsäureanhydrid | Merck-Schuchardt | 99% |
| Kohlenmonoxid | Messer Griesheim | 99% |
| Kohlendioxid | Messer Griesheim | 99% |
| Furan | Merck-Schuchardt | 98% |
| Crotonaldehyd | Merck-Schuchardt | 98% |
| Essigsäure | Baker Chemikalien | p.a. |
| Propionsäure | Riedel-DE Haen AG | 99,5% |
| Acrylsäure | Merck-Schuchardt | 99% |

## 12.5 Gleichgewichtsberechnung der Butenisomerisierung

$$\ln K = -(\Delta H^o/RT) + \Delta S^o/R$$

| Reaktion | $-\Delta H^o$ J/mol | $-\Delta S^o$ J/mol K |
|---|---|---|
| 1-Buten → cis-2-Buten | 10300 | 13,52 |
| 1-Buten → trans-2-Buten | 12728 | 14,36 |
| cis-2-Buten → trans-2-Buten | 2596 | 0,84 |

nach Lee und Butt [82]

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 194 | 156 | 218 | °C |
| | 467 | 429 | 491 | K |
| $K_{1c}$ | 2,79 | 3,53 | 2,45 | |
| $K_{1t}$ | 4,71 | 6,30 | 4,02 | |
| $K_{ct}$ | 1,76 | 1,87 | 1,71 | |

## Lebenslauf

Bernhard Müller

| | |
|---|---|
| geboren | 25.4.1949 in Wilhelmshaven |
| Eltern | Hans Müller und Irmgard Müller, geb. Hafemann |
| Abitur | 22.5.1969 am Gymnasium an der Willmsstraße in Delmenhorst |
| Studium der Chemie | WS 1969/70 bis SS 1972 an der Technischen Universität Clausthal |
| Vordiplom | 18.7.1972 |
| Hauptstudium der Chemie | seit WS 1972/73 an der Ruhr-Universität Bochum |
| Diplom | 13.4.1976, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Technische Chemie unter der Betreuung von Prof. Dr. M. Baerns und Dr.-Ing. E. Christoffel |
| Beginn der Arbeiten zur Dissertation | 1.7.1976 an der Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Technische Chemie, Prof. Dr. M. Baerns |

DER DRÜCKER - (Alte) Buscheystraße 138 - 4630 Bochum-Querenburg